

## 明 細 書

欠陥密度制御、または、格子点の秩序性制御による分極反転法、および、光波長変換素子

## 技術分野

本発明は、強誘電体単結晶における分極反転領域を形成する方法およびそれを利用した光波長変換素子に関する。

## 背景技術

強誘電体の分極反転現象を利用して、強誘電体の内部に周期的な分極反転領域（分極反転構造）を形成することができる。このような分極反転領域は、周波数変調器および光波長変換素子に利用される。特に、優れた非線形光学効果を有する強誘電体を用いた、短波長化可能な光波長変換素子および高出力用の光波長変換素子を実現することが望まれている。

光波長変換素子の波長変換領域を広げる（すなわち、短波長化する）ためには、分極反転領域の周期を短くする必要がある。従来の製造方法は、短周期の分極反転領域を形成するために、周期電極間の強誘電体の表面にプロトン交換を施している（例えば、特許文献1を参照。）。。

一方、高出力に耐え得るためには、周期分極反転構造の光の入射方向に対して垂直な方向の厚みを増加させ、分極反転領域が高いアスペクト比（深さ／幅）を有する必要がある。厚い周期分極反転構造を製造するに適した強誘電体として、実質的に定比組成のニオブ酸リチウム（ $\text{LiNbO}_3$ ；以降ではSLNと称する）および実質的に定比組成のタンタル酸リチウム（ $\text{LiTaO}_3$ ；以降ではSLTと称する）が知られている（例えば、非特許文献1を参照。）。。

図11は、従来技術による周期分極反転領域の製造方法を示す図である。デバイス1100は、ニオブ酸リチウム単結晶1101と、櫛形電極1102と、平面電極1103と、プロトン交換領域1104とを含む。プロトン交換領域1104は、櫛形電極1102をマスクとして、櫛形電極1102の周囲、かつ、ニオブ酸リチウム単結晶1101の表面に、プロトン交換処理が施された領域を指す。プロトン交換領域1104においては、ニオブ酸リチウム単結晶1101の強誘電性が劣化している。

このようなデバイス1100に、直流電源1105および高圧パルス電源1106を用いて、電圧を印加する。櫛形電極1102と平面電極1103との間のニオブ酸リチウム単結晶1101に電圧が印加され、分極反転する。プロトン交換領域1104におけるニオブ酸リチウム単結晶1101の強誘電性が劣化しているため、生成した分極反転領域の断面積は、櫛形電極1102の断面積よりも大きくなるとされている。そして、このようにして、短周期の分極反転領域を得る操作が行われている。

特許文献1； 特開2002-147584号公報

非特許文献1； 北村、寺部，「Science & Technology Journal」，2002年10月，p70-73

#### 発明の開示

発明が解決しようとする課題

しかしながら、特許文献1は、櫛形電極1102側では短周期の分極反転領域を維持することができ得るが、平面電極1103側では隣り合う分極反転領域が接合してしまうという問題を有する。したがって、特許文献1を用いて、従来よりも厚い分極反転領域を形成するのは困難である。

また、特許文献1のように電界印加法を用いて分極反転構造を製造する場合、電圧印加時間を短くすることによって、分極反転領域の短周期化を図っている。例えば、 $1\sim 3\mu\text{m}$ の周期を有する分極反転領域を形成する場合、パルス電圧の印加時間は約 $1\text{ms}$ となる。このようなパルス電圧を発生させるために高圧パルス電源1106に要求される周波数は、数 $\text{KHz}$ となる。このような高周波を発生可能な高圧電源は非常に高価であり、最終的には、分極反転領域の短周期化は、装置の都合上限界に達することになる。

非特許文献1によれば、SLNの抗電界は、従来のコングルエント組成のニオブ酸リチウムの抗電界の約 $1/5$ であり、SLTの抗電界は、従来のコングルエント組成のタンタル酸リチウムの抗電界の約 $1/10$ である。このような、低い抗電界のSLNまたはSLTを用いれば、従来よりも厚い分極反転領域を得ることができる。しかしながら、このようなSLNまたはSLTを用いた、短周期の分極反転領域を形成する方法は確立されていない。特に、これらを用いて従来よりも厚い分極反転領域を形成する場合には、高いアスペクト比が得られなければならないことから隣接する分極反転領域が接合する可能性がある。

したがって、本発明の目的は、制御可能な電圧印加時間内に強誘電体単結晶に短周期の分極反転領域を形成する方法およびそれを用いた光波長変換素子を提供することである。本発明のさらなる目的は、制御可能な電圧印加時間内に、強誘電体単結晶に短周期であり、かつ、従来よりも厚い分極反転領域を形成する方法、および、それを用いた光波長変換素子を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らにおいては鋭意研究の結果、強誘電体単結晶に対し、強誘電単体結晶の分極方向に垂直な一つの面に、(i)強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ よりも大きな欠陥密度 $D_{\text{cont}}$  ( $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$ )を有する制御層を形成するか、あるいは、(ii)強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低い秩序性を有する制御層を形成することによって上記課題を解決しうることを見出した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、その構成は以下(1)から(26)に記載するとおりである。

このうち、前者(i)の知見に基づいてなされた(1)から(14)の分極反転領域を形成する方法とこの方法を適用することによって創製

される光波長変換素子に係る発明を、第1の手段による発明と言う。また、後者(ii)の知見に基づいてなされた(15)から(26)の分極反転領域を形成する方法とこの方法を適用することによって創製される光波長変換素子に係る発明を第2の手段による発明と言う。

(第1の手段による発明)

(1) 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法であって、  
前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きな欠陥密度 $D_{cont1}$  ( $D_{ferro} < D_{cont1}$ ) を有する制御層を形成する工程と、  
前記制御層上に第1の電極を形成する工程と、  
前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に、前記第1の電極の面積よりも小さい面積を有する第2の電極を形成する工程と、  
前記第1の電極と前記第2の電極との間に電界を印加する工程であって、前記第2の電極から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記第1の電極側にて終端化される工程と、  
を包含する、強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(2) 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(3) 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1~3.0mol%含む、(2)項に記載の方法。

(4) 前記制御層を形成する工程は、  
前記第1の面上にNb、Ta、Ti、Si、Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される金属層を堆積する工程と、  
前記金属層をアニールする工程と、  
を包含する、(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(5) 前記制御層を形成する工程は、前記第1の面を不活性雰囲気、酸素雰囲気および真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中でアニールする工程を包含する、(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(6) 前記第2の面に第1の領域および第2の領域を含むさらなる制御層を形成する工程をさらに包含し、前記第2の領域の欠陥密度は、前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ と等しく、前記第1の領域の欠陥密度 $D_{cont2}$ は前記第2の領域の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きい ( $D_{ferro} < D_{cont2}$ )、  
(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(7) 前記さらなる制御層を形成する工程は、  
マスクを介して前記第2の面上にNb、Ta、Ti、Si、Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される金属層を堆積する工程と、  
前記金属層をアニールする工程と、  
を包含する、(6)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成す

る方法。

(8) 前記さらなる制御層を形成する工程は、マスクを介して前記第2の面を不活性雰囲気、酸素雰囲気および真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中でアニールする工程を包含する、(6)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(9) 前記第1の電極は平面電極であり、前記第2の電極は周期電極である、(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(10) 前記第1の電極、前記第2の電極および前記制御層を除去する工程をさらに包含する、(1)項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(11) 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法によって製造される光波長変換素子であって、前記分極反転領域を形成する方法は、前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きな欠陥密度 $D_{cont}$  ( $D_{ferro} < D_{cont}$ ) を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に平面電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に周期電極を形成する工程と、

前記平面電極と前記周期電極との間に電界を印加し、前記周期電極から生成した分極反転領域が有する自発分極が、前記制御層を介して前記平面電極側にて終端化される工程と、

を包含する、光波長変換素子。

(12) 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、(11)項に記載の光波長変換素子。

(13) 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1~3.0mol%含む、(12)項に記載の光波長変換素子。

(14) 前記方法は、前記制御層、前記平面電極および前記周期電極を除去する工程をさらに包含する、(11)項に記載の光波長変換素子。

(第2の手段による発明)

(15) 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法であって、

前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低い格子点の秩序性を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に第1の電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に、前記第1の電極の面積よりも小さい面積を有する第2の電極を形成する工程と、

前記第1の電極と前記第2の電極との間に電界を印加する工程であつ

て、前記第 2 の電極側から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記第 1 の電極側にて終端化される工程と、を包含する、強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(16) 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、(15) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(17) 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、Sc および In からなる群から選択される元素を 0.1 ~ 3.0 mol % 含む、(16) 項に記載の方法。

(18) 前記制御層を形成する工程は、前記第 1 の面に希ガス、Zn、Nb および Mn からなる群から選択されるイオンを注入する工程を包含する、(15) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(19) 前記第 2 の面に第 1 の領域および第 2 の領域を含むさらなる制御層を形成する工程をさらに包含し、前記第 2 の領域の格子点の秩序性は、前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性と等しく、かつ、前記第 1 の領域の格子点の秩序性は、前記第 2 の領域の格子点の秩序性に比べて低い、(15) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(20) 前記さらなる制御層を形成する工程は、マスクを介して前記第 2 の面に希ガス、Zn、Nb および Mn からなる群から選択されるイオンを注入する工程を包含する、(19) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(21) 前記第 1 の電極は平面電極であり、前記第 2 の電極は周期電極である、(15) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(22) 前記第 1 の電極、前記第 2 の電極および前記制御層を除去する工程をさらに包含する、(15) 項に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

(23) 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法によって製造される光波長変換素子であって、前記方法は、

前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第 1 の面に前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低い格子点の秩序性を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に平面電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第 1 の面に対向する第 2 の面に周期電極を形成する工程と、

前記平面電極と前記周期電極との間に電界を印加する工程であって、前記周期電極側から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記平面電極側にて終端化される工程と、を包含する、光波長変換素子。

(24) 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、(23)項に記載の光波長変換素子。

(25) 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1~3.0mol%含む、(24)項に記載の光波長変換素子。

(26) 前記方法は、前記制御層、前記平面電極および前記周期電極を除去する工程をさらに包含する、(23)項に記載の光波長変換素子。

#### 発明の効果

本発明の解決手段は、

(1) 強誘電体単結晶の第1の面に制御層を形成する工程と、  
制御層上に第1の電極を形成する工程と、  
強誘電体単結晶の第1の面に対向する第2の面に第2の電極を形成する工程と、第2の電極から第1の電極の方向に電界を印加する工程とを包含する。ここに、制御層の欠陥密度 $D_{\text{cont}}$ と強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ とは、関係 $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$ を満たす。

あるいは、

(2) 強誘電体単結晶の分極方向に対して垂直な面である第1の面に制御層を形成する工程と、  
制御層上に第1の電極を形成する工程と、強誘電体単結晶の第1の面に対向する第2の面に、第1の電極の面積よりも小さい面積を有する第2の電極を形成する工程と、  
第1の電極と前記第2の電極との間に電界を印加する工程とを包含する。ここに、制御層と強誘電体単結晶とは、制御層の格子点の秩序性が、強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低いことを満たす。また、制御層は、第2の電極側から生成した分極反転領域が有する自発分極が、終端化される側に配置されている。

前記(1)または(2)の構成によって、第2の電極から第1の電極の方向に成長する微細な分極反転領域(すなわち、ドメイン)の成長速度は、制御層において低下するか、または、0になる。その結果、ドメインの自発分極の終端化が抑制され、電界の印加方向に対して垂直な方向へのドメインの成長が抑制される。

短周期の分極反転領域を形成する場合であっても、従来よりも長時間電圧を強誘電体単結晶に印加することが必要とされる。したがって、高価な装置を用いることなく、従来の装置を用いて分極反転領域のさらなる短周期化が可能である。また、第1の電極側においてドメインの成長を制御しているので、第1の電極側の分極反転領域の周期性が乱れることはない。強誘電体単結晶の厚さに関わらず適用することができるので、高出力用の厚い光波長変換素子を製造することができる。以上列記した特有益な作用効果が奏せられる。

## 図面の簡単な説明

- 図 1 ; 強誘電体単結晶の分極反転領域の生成工程を示す図  
 図 2 ; 本発明の第 1 の手段または第 2 の手段による分極反転を制御する方法を示す図  
 図 3 ; 本発明の第 1 の手段による、実施の形態 1 による分極反転を制御する工程を示す図  
 図 4 ; 本発明の第 1 の手段による、実施の形態 1 によるさらなる分極反転を制御する工程を示す図  
 図 5 ; 本発明の第 1 の手段による、実施の形態 2 による分極反転を制御する工程を示す図  
 図 6 ; 本発明の第 1 の手段による、実施の形態 2 によるさらなる分極反転を制御する工程を示す図  
 図 7 ; 本発明の第 1 の手段による、実施の形態 3 による光波長変換素子を用いた光波長変換システムを示す図  
 図 8 ; 本発明の第 2 の手段による、実施の形態 4 による分極反転領域を形成する工程を示す図  
 図 9 ; 本発明の第 2 の手段による、実施の形態 5 による分極反転領域を形成する工程を示す図  
 図 10 ; 本発明の第 2 の手段による、実施の形態 6 による光波長変換素子を用いた光波長変換システムを示す図  
 図 11 ; 従来技術による周期分極反転領域の形成方法を示す図

## 符号の説明

- 200 デバイス  
 201、300 強誘電体単結晶  
 202、302、400、801 制御層  
 203、303、802 第 1 の電極  
 204、304、505、803、904 第 2 の電極  
 305、804 電界発生器  
 502、600、901 さらになる制御層  
 503、601、902 第 1 の領域  
 504、602、903 第 2 の領域  
 700、1000 光波長変換素子  
 701、1001 光源  
 702、1002 集光光学系  
 703、1003 分極反転領域

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の原理的説明に先立って、強誘電体の分極反転領域の生成工程を説明する。

図 1 は、強誘電体単結晶の分極反転領域の生成工程を示す図である。デバイス 100 は、強誘電体単結晶 101 と、上部電極 102 と、下部電極 103 とを含む。強誘電体単結晶 101 は、180°ドメインを有する任意の強誘電体単結晶であり得る。上部電極 102 は、楕形電極等の周期電極であり得る。下部電極 103 は、平面電極であり得る。上部電極 102 の面積は、下部電極 103 の面積よりも小さければ、上部電極 102 および下部電極 103 の形状は問わない。

次に、工程ごとに説明する。

工程 S 1 0 0 0 : デバイス 1 0 0 に電界を印加した直後の様子を示す。上部電極 1 0 2 の端部に強誘電体単結晶 1 0 1 が分極反転した微細なドメイン 1 0 4 が発生する。ドメインが上部電極 1 0 2 の端部に発生するのは、電界がもっとも集中しているためである。このドメイン 1 0 4 の自発分極による静電荷を“+”で示す。

工程 S 1 1 0 0 : ドメイン 1 0 4 は下部電極 1 0 3 に達し、ドメイン 1 0 6 となる。自発分極が向き合う領域 1 0 5 の静電エネルギーは高く、不安定である。したがって、領域 1 0 5 がエネルギー的に安定になるためには、ドメイン 1 0 4 は、電界の印加方向に垂直な方向（すなわち、電極面積の方向）に成長するのではなく、電界の印加方向に成長することになる。これは、ドメイン 1 0 4 が電極面積の方向に広がると、静電エネルギーが増大し、より不安定となるためである。

ドメイン 1 0 4 が下部電極 1 0 3 に達し、ドメイン 1 0 6 になると、ドメイン 1 0 6 の静電エネルギー（静電荷）は、下部電極 1 0 3 内を自由に行き来する自由電子（補償電荷）によって補償される（1 0 7）。これを自発分極の終端化という。ドメイン 1 0 6 の自発分極が終端化されると、ドメイン 1 0 6 は電極面積の方向に広がる（矢印 A および矢印 B）。これは、ドメイン 1 0 6 と、強誘電体単結晶 1 0 1 との境界部分の結晶構造がエネルギー的に不安定であるためである。電界の印加状態下においては、エネルギー的な不安定さを解消するために、分極反転が電極面積方向に広がる（サイドウィンドという）現象が生じる。

工程 S 1 2 0 0 : 工程 S 1 0 0 0 および工程 S 1 1 0 0 が繰り返し生じ、上部電極 1 0 2 と下部電極 1 0 3 との間の強誘電体単結晶 1 0 1 が分極反転し、分極反転領域 1 0 8 が生成する。詳細には、工程 S 1 0 0 のドメイン 1 0 4 が、電界集中の大きさに応じて、上部電極 1 0 2 の直下に次々に発生し、下部電極 1 0 3 へと成長する。次いで、ドメインが終端化され、サイドウィンドが生じて、分極反転領域 1 0 8 となる。しかしながら、サイドウィンドは、上述したように、電界が印加されていない領域（図 1 の矢印 A の方向）にも生じる。サイドウィンドの速度は、矢印 B の方向の方が矢印 A の方向にくらべて速い。この結果、上部電極 1 0 2 よりも広がった分極反転領域 1 0 8 が生成される。上部電極 1 0 2 が櫛形電極等の周期電極であり、周期が非常に短い場合には、隣り合う分極反転領域が接合し得る。

本発明者らは、短周期の分極反転領域を得るために、サイドウィンドの発生の制御に着目した。より詳細には、本願発明者らは、サイドウィンドの発生に寄与するドメインの静電荷の補償（補償電荷）の制御に着目し、その制御方法を見出した。

次に、本発明の原理を説明する。

図 2 は、本発明の第 1 の手段または第 2 の手段による分極反転制御方法を示す図である。

デバイス 2 0 0 は、強誘電体単結晶 2 0 1 と、制御層 2 0 2 と、第 1 の電極 2 0 3 と、第 2 の電極 2 0 4 とを含む。強誘電体単結晶 2 0 1 は、1 8 0°ドメインを有する任意の強誘電体単結晶であり得る。

制御層 2 0 2 は、強誘電体単結晶 2 0 1 の 1 8 0°ドメインの分極方向



に対して垂直な面（第1の面）に形成されている。制御層202と強誘電体単結晶201との関係は、制御層202の欠陥密度 $D_{\text{cont}}$ が、強誘電体単結晶201の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ よりも大、すなわち、 $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$ を満たすか、あるいは、制御層202の格子点の秩序性が、強誘電体単結晶201の格子点の秩序性に比べて低いことを満たすようにする。

制御層202は、例えば、強誘電体単結晶201に不純物元素を拡散させることによって作製される不純物拡散層（金属拡散層）、または、強誘電体単結晶201中のLiを外拡散させることによって作製される外拡散層であるか、強誘電体単結晶201にイオンを注入することによって作製されるイオン注入層であり得る。

前記金属拡散層および外拡散層は、それぞれ、母体の結晶格子における幾何学的な乱れを生じない置換不純物、および、母体の結晶格子における幾何学的な乱れを生じる空孔を有する。したがって、強誘電体単結晶201に比べて、制御層202中にはこのような欠陥（置換不純物または空孔）が多数存在することになる。金属拡散および外拡散によって制御層202に生成されるこれら欠陥は、母体の結晶格子の平衡状態を損なうことはないことに留意されたい。つまり、金属拡散および外拡散によって制御層202に生成される欠陥量は、有限であり、最大欠陥量は、母体の結晶格子の平衡状態を維持する程度までである。この最大欠陥量は、母体の材料に依存している。

また、前記イオン注入層は、母体の結晶格子における幾何学的な乱れを生じる、空孔、自己格子間原子および格子間不純物を有する状態から完全な非晶質状態までを含み得る。イオン注入層は、母体の結晶格子の平衡状態が損なわれ得ることに留意されたい。イオン注入を用いれば、制御層202の結晶格子を非平衡にすることが可能であるため、強誘電体単結晶201の格子点の秩序性に対する、制御層202の格子点の秩序性の程度を任意に設定することができる。

第1の電極203は、制御層202上に形成された平面電極である。第2の電極204は、第1の面に対向する第2の面に形成された櫛形電極等の周期電極である。第2の電極204の面積は、第1の電極203の面積よりも小さければ、第1の電極203および第2の電極204の形状は問わない。

次に、各工程を説明する。

工程S2000：デバイス200に電界を印加した直後の段階とドメイン生成の様子を示す。第2の電極204の端部に強誘電体単結晶201が分極反転することによって微細なドメイン（分極反転領域）205が発生する。このドメイン205の自発分極による静電荷を“+”で示す。

工程S2100：ドメイン205は制御層202に達し、ドメイン207となる。図1を参照して工程S1100で説明したように、自発分極が向き合う領域206の静電エネルギーは高く、不安定である。したがって、領域206がエネルギー的に安定になるために、ドメイン205は、電界の印加方向（すなわち、第2の電極204から第1の電極2

03の方向)に成長する。

第1の電極203へ向かって成長するドメイン207の速度は、制御層202に達した後、低下するか、または、0になる。これは、制御層202が、強誘電体単結晶201の欠陥密度よりも高い欠陥密度を有することにより、あるいは、強誘電体単結晶201の格子点の秩序性よりも低い格子点の秩序性を有することにより、該制御層202がドメインの成長を抑制する(すなわち、ドメインの成長速度を低下させる)、または、ドメインの成長を停止する(すなわち、ドメインの成長速度を0にする)ように機能するためである。

制御層202と強誘電体単結晶201とが上述の関係を満たす場合、空孔の存在による結晶格子の幾何学的な乱れ、または、異種原子の存在により物理的にドメインの成長が妨げられる。あるいは、格子点の低い秩序性による結晶格子の幾何学的な乱れにより物理的にドメインの成長が妨げられる。このことは、制御層202においてドメインの成長(成長速度)が抑制されるか、または、停止することを意味する。欠陥密度の大きさあるいは格子点の秩序性の大きさが、ドメインの成長速度に影響を及ぼすことが知られている。

このように、前記制御層202によって、第1の電極203に達するドメイン207が低減するか、または、ドメイン207の第1の電極203への到達が抑制されるので、第1の電極203の自由電子(補償電荷)がドメイン207の自発分極による静電荷を補償するのは困難となる(208)。このことは、ドメイン207の自発分極が終端化されにくくなるため、ドメイン207の電界の印加方向に対して垂直な方向(すなわち、電極面積の方向)への成長(サイドウィンド)を抑制することを意味する。

より詳細には、制御層202は完全な絶縁体ではないため、第1の電極203からの自由電子(補償電荷)は、十分な時間をかけて制御層202中を移動し、ドメイン207の自発分極による静電荷を補償し得る(すなわち、第2の電極204側から生成した分極反転領域が有する自発分極は、制御層202を介して第1の電極203側にて終端化される)。例えば、強誘電体単結晶201が実質的に定比組成のニオブ酸リチウム(SLN)である場合、自由電子が制御層202を移動し、ドメイン207に達するには少なくとも1sの時間を要する。

つまり、本発明によれば、制御層202をドメイン207の自発分極を補償する電極(すなわち、第1の電極203)側に配置し、強誘電体単結晶201の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ と制御層202の欠陥密度 $D_{\text{control}}$ との比、あるいは、強誘電体単結晶201の格子点の秩序性と制御層202の格子点の秩序性との比の大きさを制御するだけでドメイン207の静電荷の補償に要する時間を制御することができる。ドメイン207のサイドウィンドの発生もまた制御され得る。例えば、SLNを用いて1~3 $\mu\text{m}$ の周期の分極反転領域を形成する場合であっても、パルス電圧の印加時間は少なくとも約10msを必要とするため、従来の汎用のパルス電源を用いることができる。このパルス電圧の印加時間は、制御可能な時間範囲内であり、かつ、強誘電体単結晶201の分極反転領域を安定化

するに十分な時間でもある。

工程 S 2 2 0 0 : 工程 S 2 0 0 0 および工程 S 2 1 0 0 を繰り返し生じ、第 1 の電極 2 0 3 と第 2 の電極 2 0 4 との間の強誘電体単結晶 2 0 1 が分極反転し、分極反転領域 2 0 9 が生成した後、電圧の印加を取り去る。この間の時間は、工程 S 2 1 0 0 で説明したように、制御可能な電圧印加時間内である。図 1 を参照して説明したように、サイドウィンドは、矢印 A の方向および矢印 B の方向に生じる。

しかしながら、矢印 A の方向に生じるサイドウィンドの速度は、矢印 B の方向に生じるサイドウィンドの速度に比べて著しく遅い。これは電界分布に起因する。したがって、生成した分極反転領域 2 0 9 の断面積は、第 2 の電極 2 0 4 の面積よりも大きくなり得るが、このことによるデバイスに及ぼす影響は、何ら問題にならない程度である。

上述してきたように、本発明によれば、制御層 2 0 2 を強誘電体単結晶 2 0 1 と第 1 の電極 2 0 3 との間に設ける（すなわち、制御層 2 0 2 をドメインの自発分極の終端化側に設ける）ことによって、制御可能な電圧印加時間内に従来よりも短周期の分極反転領域を形成することができる。

強誘電体単結晶 2 0 1 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  と制御層 2 0 2 の欠陥密度  $D_{\text{anti}}$  との関係、あるいは、強誘電体単結晶 2 0 1 の格子点の秩序性と制御層 2 0 2 の格子点の秩序性との関係を変化させることによって、電圧印加時間を変化させることができる。

すなわち、金属拡散および外拡散の拡散量を増加させる、あるいは、多量のイオンを注入することによって、分極反転領域を形成するのに必要な電圧印加時間はより長くなる。金属拡散および外拡散の拡散量を低減することによって、あるいは、少量のイオンを注入することによって、分極反転領域を形成するのに必要な電圧印加時間はより短くなる。

このような設定は、分極反転領域の周期、強誘電体単結晶の材料等に応じて適宜設計され得る。ただし、強誘電体単結晶 2 0 1 と制御層 2 0 2 とが上述の関係を満たす限り、本発明の効果を達成することができるのは言うまでもない。

本発明の方法は、強誘電体単結晶 2 0 1 が  $180^\circ$  ドメインを有する任意の強誘電体に適用可能であるが、強誘電体単結晶 2 0 1 として SLN または SLT を用いた場合には、短周期、かつ、従来に比べて厚い分極反転領域を形成することができる。

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して詳述する。図中、同様の要素には同様の参照符号を付し、その説明を省略する。実施の形態では、強誘電体単結晶として実質的に定比組成のニオブ酸リチウム (SLN) を用いた場合を説明するが、強誘電体単結晶は、これに限定されない。例えば、Mg、Zn、In、および Sc からなる群から選択される元素を 0.1 ~ 3.0 mol % ドープした SLN を用いてもよい。

SLNは、例えば、特開2000-344595に記載される二重るつばを使用したチョクラスキー法により作製される。SLNの代わりに、実質的に定比組成のタンタル酸リチウム(SLT)、または、Mg、Zn、In、およびScからなる群から選択される元素を0.1~3.0mol%ドーブしたSLTを採用しても同様の効果が得られる。この場合も、例えば、特開2000-344595に記載される二重るつばを使用したチョクラスキー法により作製される。

なお、SLNにおいて、実質的に「定比組成である」とは、 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$  のモル分率が完全に0.50ではないものの、コングルエント組成よりも化学量論比に近い組成( $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$  のモル分率=0.495~0.5)を有しており、そのことに起因するデバイスの特性の低下が通常のデバイスの設計において問題にならない程度であることをいう。

同様に、SLTにおいて、実質的に「定比組成である」とは、 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$  のモル分率が完全に0.50ではないものの、コングルエント組成よりも化学量論比に近い組成( $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$  のモル分率=0.495~0.5)を有しており、そのことに起因するデバイスの特性の低下が通常のデバイスの設計において問題にならない程度であることをいう。

本発明の第1の手段による、発明の実施の形態を示す。

#### 〔実施の形態1〕

##### (1) 金属拡散

図3は、本発明の実施の形態1による分極反転領域を形成する工程を示す図である。工程ごとに説明する。

工程S3000: SLN300の第1の面に金属層301を形成する。SLN300の分極方向はz軸に平行であり、180°単ドメインを有している。

SLN300の厚さは、3mmである。ただし、この厚さに限定されない。ここで、第1の面は、SLN300の分極方向に垂直な面であり、例えば、+Z面である。

金属層301は、通常の物理的气相成長法または化学的气相成長法によって作製され得る。

金属層301の材料は、SLN300のLiサイトと置換し、かつ、Liと価数が異なる限り任意の金属が用いられ得る。

金属層301の材料は、好ましくは、Nb、Ta、Ti、Si、Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される。金属層301の厚さは、約100~1000nmの範囲である。

工程S3100: 金属層301を有するSLN300をアニールし、制御層302を形成する。アニールは、還元雰囲気、酸素雰囲気、および、真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中で、約300~1000℃の温度範囲で、約2~40時間の間行われる。

このアニールによって、金属層 301 中の金属原子と SLN300 中の Li 原子とが置換する。金属原子の拡散距離は、約 500~2000 nm である。拡散した金属原子は、SLN300 の表面層に欠陥（この場合、置換不純物）を生成する。

この SLN300 の表面層が、制御層 302 である。なお、アニール後、過剰な金属層 301 をエッチングによって除去してもよい。

制御層 302 の欠陥密度の評価は、例えば、ラザフォード後方散乱分光 (RBS) によって行われ得る。これにより定量的に制御層 302 の欠陥密度および SLN300 の欠陥密度を測定することができる。上述の条件で金属拡散を行った場合、制御層 302 の欠陥密度  $D_{\text{cont}}$  と、SLN300 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  とは、関係  $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$  を満たすことを確認した。

工程 S3200：制御層 302 上に第 1 の電極 303 を形成する。第 1 の電極 303 は、平面電極であり得る。第 1 の電極 303 は、物理的气相成長法または化学的气相成長法によって形成される金属層であり得る。この場合、第 1 の電極 303 の材料は、例えば、Ta であるが、この材料に限定されない。第 1 の電極 303 の厚さは、約 50~500 nm である。第 1 の電極 303 は、LiCl 溶液の液体電極（図示せず）であってよい。

工程 S3300：SLN300 の第 1 の面に対向する第 2 の面に第 2 の電極 304 を形成する。第 2 の電極 304 は、楕形電極等の周期電極であり得る。第 2 の電極 304 の周期は、約 1~3  $\mu\text{m}$  である。第 2 の電極 304 は、物理的气相成長法または化学的气相成長法によって形成される金属層であり得る。この場合、第 2 の電極 304 の材料は、例えば、Cr であるが、この材料に限定されない。第 2 の電極 304 の厚さは、約 50~500 nm である。第 2 の電極 304 は、LiCl 溶液の液体電極（図示せず）であってよい。

第 2 の電極 304 の作製には、ドライエッチングが用いられ得る。第 2 の電極 304 が金属層の場合、SLN300 の第 2 の面に物理的气相成長法または化学的气相成長法を用いて Cr を適用する。

次に、マスクとしてフォトレジストを適用する。フォトリソグラフィ技術によってフォトレジストを所定の形状、例えば、周期パターンにパターンニングする。フォトレジストをパターンニングする形状は、任意であって、周期パターンに限定されない。次いで、例えば、反応性イオンエッチング (RIE) 技術を用いて、SLN300 の第 2 の面をエッチングする。その後、フォトレジストを除去する。

これにより、第 2 の電極 304 として周期的パターンを有する金属層が得られる。第 2 の電極 304 が液体電極の場合（図示せず）、金属層を形成することなく、フォトレジストを所定の形状にパターンニングする。その後、第 2 の電極 304 として液体電極が、パターンニングされたフォトレジストおよび SLN300 に適用される。

工程 S 3 4 0 0 : 第 2 の電極 3 0 4 から第 1 の電極 3 0 3 の方向に電界を印加する。印加すべき電界の大きさは、SLN 3 0 0 の抗電界の大きさ (約  $4 \text{ kV/mm}$ ) 以上である。電界の印加には、例えば、電界発生器 3 0 5 が用いられ得る。電界発生器 3 0 5 は、ファンクションジェネレータ (図示せず) と電圧アンプ (図示せず) とを含む。電界発生器 3 0 5 は、ファンクションジェネレータによって生成される任意のパルス波形に応じた電界を発生し、その発生した電界を SLN 3 0 0 に印加する。電界発生器 3 0 5 は、上記の構成に限定されない。

工程 S 3 4 0 0 において、SLN 3 0 0 に電界を印加すると、第 2 の電極 3 0 4 の端部に分極反転した微細なドメインが生成する。生成したドメインは、電界の印加方向 (すなわち、第 2 の電極 3 0 4 から第 1 の電極 3 0 3 の方向) に成長する。第 1 の電極 3 0 3 へ向かって成長するドメインの成長速度は、制御層 3 0 2 に達した後、低下するか、または、0 になる。

これは、制御層 3 0 2 の欠陥密度  $D_{\text{cont}}$  が SLN 3 0 0 の欠陥密度  $D_{\text{fer}}$  に比べて大きいこと、ドメインの成長を抑制する (すなわち、ドメインの成長速度を低下させる)、または、ドメインの成長を停止する (すなわち、ドメインの成長速度を 0 にする) ように機能するためである。これにより、ドメインの有する静電荷の補償 (自発分極の終端化) が抑制され、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長 (サイドウィンド) も抑制される。

このように、金属拡散によって制御層 3 0 2 を作製する場合、高価な装置および複雑な装置を必要としないため非常に安価に作製することができる。

なお、工程 S 3 1 0 0 において、SLN 3 0 0 の第 2 の面側にアニールによる影響がないように、第 2 の面の保護膜として Pt 等の金属層を形成し、アニール後にエッチングによって除去してもよい。あるいは、工程 S 3 1 0 0 の前に、工程 S 3 3 0 0 を行って、第 2 の電極 3 0 4 を第 2 の面の保護膜として用いてもよい。また、工程 S 3 4 0 0 後に、必要ならば、制御層 3 0 2、第 1 の電極 3 0 3 および第 2 の電極 3 0 4 をエッチングまたは化学的機械研磨 (CMP) によって除去してもよい。

## (2) 外拡散

図 4 は、本発明の実施の形態 1 によるさらなる分極反転を制御する工程を示す図である。工程ごとに説明する。

ただし、工程 S 4 1 0 0 ~ 工程 S 4 3 0 0 は、図 3 を参照して説明した工程 S 3 2 0 0 ~ 工程 S 3 4 0 0 と同一であるため、説明を省略する。

工程 S 4 0 0 0 : SLN 3 0 0 をアニールし、制御層 4 0 0 を形成する。アニールは、還元雰囲気、酸素雰囲気、および、真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中で、約  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度範囲で、約  $1 \sim 20$  時間の間行われる。外拡散の距離は、約  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  である。

このアニールによって、SLN 3 0 0 の表面層中の Li 原子が結晶外へと拡散する。その結果、SLN 3 0 0 の表面層に欠陥 (この場合、空

孔) が生成される。

このSLN300の表面層が、制御層(外拡散層)400である。(1)で説明した金属拡散の場合と同様に、外拡散による制御層400の欠陥密度の評価は、例えば、ラザフォード後方散乱分光(RBS)によって行われ得る。

上述の条件で外拡散を行った場合、制御層400の欠陥密度 $D_{\text{cont}}$ と、SLN300の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ とは、関係 $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$ を満たすことを確認した。

工程S4100: 制御層400上に第1の電極303を形成する。

工程S4200: SLN300の第1の面に対向する第2の面に第2の電極304を形成する。

工程S4300: 第2の電極304から第1の電極303の方向に電界を印加する。外拡散をした場合、ドメインの自発分極が終端化され、サイドウィンドが生じるまでに約7sを要することが確認された。

外拡散の場合も、制御層400は、制御層302と同様にして、ドメインの静電荷の補償(自発分極の終端化)を抑制し、サイドウィンドの発生を制御する。外拡散の場合、アニールすればよいだけなので、金属拡散の場合に比べて操作が簡便である点が良い。

なお、工程S4000において、SLN300の第2の面側もアニールによって外拡散が生じないように、第2の面の保護膜として $\text{SiO}_2$ 等の酸化物層を形成し、アニール後にエッチングによって除去してもよい。あるいは、工程S4000の前に、工程S4200を行って、第2の電極304を第2の面の保護膜として用いてもよい。

また、工程S4300後に、必要ならば、制御層400、第1の電極303および第2の電極304をエッチングまたは化学的機械研磨(CMP)によって除去してもよい。

上述してきたように、実施の形態1によれば、強誘電体単結晶300と第1の電極303との間に制御層302および400を設ける。

制御層302および400の欠陥密度 $D_{\text{cont}}$ と強誘電体単結晶300の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ とは、関係 $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$ を満たす。

これにより、第2の電極304から第1の電極303へと向かうドメインは、制御層302および400に存在する欠陥によって、成長速度が低下するか、または、0になる。

その結果、ドメインの自発分極の終端化が抑制されるので、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長もまた抑制される。

短周期の分極反転領域を形成する場合であっても、従来よりも長時間電圧をSLN300に印加することが必要とされる。したがって、高価な装置を用いることなく、従来の装置を用いて分極反転領域のさらなる

短周期化が可能である。

また、第1の電極303側においてドメインの成長を制御しているの  
で、第1の電極303側の分極反転領域の周期性が乱れることはない。  
つまり、本発明の方法は、強誘電体単結晶300の厚さに関わらず適用  
することができる。

特に、強誘電体単結晶300として低い抗電界のSLNまたはSLT  
を用いた場合には、厚い分極反転構造が得られるので、高出力用の光波  
長変換素子を製造することができる。

#### 〔実施の形態2〕

##### (1) 金属拡散

図5は、本発明の実施の形態2による分極反転を制御する工程を示す  
図である。工程ごとに説明する。図5は、例えば、図3の工程S320  
0から始まる。

工程S5000：第1の面に対向する第2の面にマスク500として  
フォトレジストを提供する。次いで、フォトリソグラフィ技術によっ  
てフォトレジストを所定の形状、例えば、周期パターンにパターンング  
する。フォトレジストをパターンングする形状は、任意であって、周期  
パターンに限定されない。

工程S5100：マスク500および第2の面に金属層501を形成  
する。金属層501は、通常の物理的气相成長法または化学的气相成長  
法によって作製され得る。金属層501の材料は、SLN300のLi  
サイトと置換し、かつ、Liと価数が異なる限り任意の金属が用いられ  
得る。金属層501の材料は、好ましくは、Nb、Ta、Ti、Si、  
Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される。金属層501  
の厚さは、約100～1100nmの範囲である。

工程S5200：金属層501を有するSLN300をアニールし、  
その後、マスク500を除去し、さらなる制御層502を形成する。ア  
ニールは、還元雰囲気、酸素雰囲気、および、真空雰囲気からなる群か  
ら選択される雰囲気中で、約300～1000℃の温度範囲で、約2～  
40時間の間行われる。このアニールによって、金属層501中の金属  
原子とSLN300の領域503中のLi原子とが置換する。金属原子  
の拡散距離は、約500～20000nmである。拡散した金属原子は、  
SLN300の領域503（第1の領域）の表面層に欠陥（この場合、  
置換不純物）を生成する。

このようにしてさらなる制御層502が形成される。さらなる制御層  
502は、金属原子が拡散された領域503（第1の領域）と、金属原子  
が拡散されていない領域504（第2の領域）とを含む。

これら領域503と領域504とは、交互に周期的に並び得る。領域  
503の欠陥密度の評価は、例えば、ラザフォード後方散乱分光（RBS）  
によって行われ得る。上述の条件で金属拡散を行った場合、領域5  
03の欠陥密度 $D_{\text{cont}}$ と、領域504の欠陥密度 $D_{\text{ferro}}$ とは、関係 $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}}$   
を満たすことを確認した。



領域 504 の欠陥密度は、SLN300 の欠陥密度  $D_{ferro}$  に等しいことに留意されたい。マスク 500 は、エッチングにより除去される。なお、アニール後、マスク 500 とともに、過剰な金属層 501 をエッチングによって除去してもよい。

工程 S5300：さらなる制御層 502 上に第 2 の電極 505 を形成する。第 2 の電極 505 は平面電極であり得る。第 2 の電極 505 は、物理的気相成長法または化学的気相成長法によって形成される金属層であり得る。

この場合、第 2 の電極 505 の材料は、例えば、Cr であるが、この材料に限定されない。第 2 の電極 505 の厚さは、約 50～500 nm である。第 2 の電極 505 は、LiCl 溶液の液体電極（図示せず）であってもよい。

実施の形態 1 とは異なり、第 2 の電極 505 を周期状にパターンニングする必要はない。これは、第 2 の電極 505 は、さらなる制御層 502 における領域 503（イオンが注入されている領域）と協働して、周期的なパターン電極（すなわち、領域 506）として機能するためである。

工程 S5400：第 2 の電極 505 から第 1 の電極 303 の方向に電界発生器 305 を用いて電界を印加する。工程 S5400 は、実施の形態 1 で図 3 を参照して説明した工程 S3400 と同様であるため説明を省略する。

ただし、第 2 の電極 505 は全面電極であるため、図 3 に示される周期状の第 2 の電極 304 のように個々に電界を印加するための配線が必要としないため、簡便である。

工程 S5400 において、SLN300 に電界を印加すると、第 2 の電極 505 のうち領域 506 の端部に分極反転した微細なドメインが生成する。生成したドメインは、電界の印加方向（すなわち、第 2 の電極 505 から第 1 の電極 303 の方向）に成長する。第 1 の電極 303 へ向かって成長するドメインの成長速度は、制御層 302 に達した後、低下するか、または、0 になる。

これは、制御層 302 の欠陥密度  $D_{cont}$  が SLN300 の欠陥密度  $D_{ferro}$  に比べて大きいこと、ドメインの成長を抑制する（すなわち、ドメインの成長速度を低下させる）、または、ドメインの成長を停止する（すなわち、ドメインの成長速度を 0 にする）ように機能するためである。

これにより、ドメインの有する静電荷の補償（ドメインの自発分極の終端化）が抑制され、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長（サイドウィンド）も抑制される。

実施の形態 1 とは異なり、実施の形態 2 では、さらなる制御層 502 が SLN300 の第 2 の面側に形成されている。

これにより、図 2 を参照して説明した、矢印 A（図 2）の方向へのサ

イドウィンドを抑制することができる。これは、さらなる制御層 502 の領域 503 の欠陥密度  $D_{\text{cont2}}$  が、領域 503 以外の SLN300 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  よりも大きいためである。さらなる制御層 502 の領域 503 へのドメインの成長は、領域 503 中の欠陥の存在によって、物理的に抑制される。

この結果、第 2 の電極 505 の領域 506 の面積と同じ断面積の分極反転領域を有する周期分極反転構造が得られるので、より高精度に制御された周期分極反転構造を製造することができる。

さらなる制御層 502 の機能は、欠陥の存在によって物理的にドメインの成長（サイドウィンド）を停止することである。したがって、さらなる制御層 502 の欠陥密度が大きいほど望ましい。

上述の説明では、図 3 の工程 S3200 から始めたが、図 3 の工程 S3300 後に、第 2 の電極 304（図 3）をマスク 500 として、金属拡散を行ってもよい。

この場合、第 2 の電極 304 をエッチング等によって除去する必要がないため、操作が簡便である。ただし、この場合には、第 2 の電極 304 の材料は、アニールによって SLN300 に拡散されない元素でなければならない。

なお、工程 S5400 後に、必要ならば、制御層 302、第 1 の電極 303、さらなる制御層 502、および、第 2 の電極 505 をエッチングまたは化学的機械研磨（CMP）によって除去してもよい。

## （2）外拡散

図 6 は、本発明の実施の形態 2 によるさらなる分極反転を制御する工程を示す図である。工程ごとに説明する。図 6 において、工程 S6000、工程 S6200 および工程 S6300 は、図 5 の工程 S5000、工程 S5300 および工程 S5400 と同一であるため、説明を省略する。図 6 は、例えば、図 4 の工程 S4100 から始まる。

工程 S6000：第 1 の面に対向する第 2 の面にマスク 500 としてフォトレジストを提供する。

工程 S6100：マスク 500 を介して第 2 の面をアニールし、その後、マスク 500 を除去し、さらなる制御層 600 を形成する。

アニールは、還元雰囲気、酸素雰囲気、および、真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中で、約 800～1100℃ の温度範囲で、約 1～20 時間の間行われる。

このアニールによって、SLN300 の領域 601（第 1 の領域）中の Li 原子が結晶外へと拡散する。外拡散の距離は、約 1～20 μm である。その結果、SLN300 の領域 601 に欠陥（この場合、空孔）が生成される。

このようにしてさらなる制御層 600 が形成される。

さらなる制御層 600 は、Li 原子が外拡散された領域 601（第 1 の領域）と、Li 原子が外拡散されていない領域 602（第 2 の領域）とを含む。これら領域 601 と領域 602 とは、交互に周期的に並び得る。

金属拡散の場合と同様に、外拡散による領域 601 の欠陥密度の評価は、例えば、ラザフォード後方散乱分光（RBS）によって行われ得る。上述の条件で外拡散を行った場合、領域 601 の欠陥密度  $D_{\text{cont}2}$  と、領域 602 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  とは、関係  $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}2}$  を満たすことを確認した。

領域 602 の欠陥密度は、SLN300 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  に等しいことに留意されたい。マスク 500 は、エッチングにより除去される。

工程 S6200：さらなる制御層 600 上に第 2 の電極 505 を形成する。

工程 S6300：第 2 の電極 505 から第 1 の電極 303 の方向に電界発生器 305 を用いて電界を印加する。

外拡散によって形成されたさらなる制御層 600 も、さらなる制御層 502（図 5）と同様に、ドメインの矢印 A（図 2）方向への成長（サイドウィンド）を抑制するように機能するため、より高精度に制御された周期分極反転構造を製造することができる。

上述の説明では、図 4 の工程 S4100 から始めたが、図 4 の工程 S4200 後に、第 2 の電極 304（図 4）をマスクとして、外拡散を行ってもよい。

この場合、第 2 の電極 304 をエッチング等によって除去する必要がないため、操作が簡便である。ただし、この場合には、第 2 の電極 304 の材料は、アニールによって SLN300 に拡散されない元素でなければならない。

なお、工程 S6300 後に、必要ならば、制御層 400、第 1 の電極 303、さらなる制御層 600、および、第 2 の電極 505 をエッチングまたは化学的機械研磨（CMP）によって除去してもよい。

上述してきたように、実施の形態 2 によれば、強誘電体単結晶 300 と第 2 の電極 505 との間にさらなる制御層 502 および 600 を設ける。

さらなる制御層 502 および 600 は、金属が拡散された、または、Li が外拡散された第 1 の領域 503 および 601 と、金属が拡散されていない、または、Li が外拡散されていない（すなわち、強誘電体単結晶 300 と同じ）第 2 の領域 504 および 602 とを有する。

第 1 の領域 503 および 601 の欠陥密度  $D_{\text{cont}2}$  と第 2 の領域 504 および 602 の欠陥密度  $D_{\text{ferro}}$  とは、関係  $D_{\text{ferro}} < D_{\text{cont}2}$  を満たす。これに

より、第1の領域503および601へのドメインの成長は、内部に存在する欠陥（置換不純物または空孔）によって物理的に抑制される。

第1の電極303側においてドメインの成長を制御するだけでなく、第2の電極505側においてもドメインの成長を制御するので、実施の形態1に比べて、より高精度に制御された分極反転構造を製造することができる。

なお、実施の形態2では、さらなる制御層502および600と、制御層302および400とが、同じ製造方法による組み合わせとなる例を示してきた。

しかしながら、本発明は、これに限らない。例えば、制御層を金属拡散によって製造し、さらなる制御層を外拡散によって製造してもよい。あるいは、制御層を外拡散によって製造し、さらなる制御層を金属拡散によって拡散してもよい。制御層の製造方法と、さらなる制御層の製造方法の組み合わせは、任意である。

#### 〔実施の形態3〕

図7は、本発明の実施の形態3による光波長変換素子700を用いた光波長変換システムを示す図である。

光波長変換システムは、光波長変換素子700と、光源701と、集光光学系702と含む。光波長変換素子700は、実施の形態1または2に記載される方法を用いて製造され得る。

光波長変換素子700は、例えば、実質的に定比組成のニオブ酸リチウム（SLN）300から製造され得る。光波長変換素子700は、180°ドメインを有する任意の強誘電体単結晶から製造され得る。

SLN300は、周期的な分極反転領域703を有する。分極反転領域の周期は、約1~3 $\mu$ mの範囲である。SLN300は、制御層302または400を有する。

光源701は、例えば、半導体レーザであり得るが、これに限定されない。光源701は、コヒーレントである限り、任意の光源を用いることができる。光源701は、例えば、波長780nmの光を発する。

集光光学系702は、光701が発する光を集光し、光波長変換素子700に入射させるように機能する任意の光学系であり得る。

このような光波長変換システムの動作を説明する。光源701が発する光は、集光光学系702を介して光波長変換素子700に入射する。この光を基本波と呼ぶ。

分極反転領域703は、光源701の光（基本波）の導波方向に周期的に繰り返されている。このような周期的な分極反転領域703により、基本波とその第2高調波とが位相整合（擬似位相整合）する。

このようにして、基本波は、光波長変換素子700を伝播する間に波

長 390 nm の第 2 高調波に変換される。なお、光波長変換素子 700 の基本波の入射面と出射面とに反射膜を設けて、光波長変換素子 700 を共振器として機能させてもよい。

次に、本発明の第 2 の手段による、発明の実施の形態を示す。

〔実施の形態 4〕

図 8 は、本発明の実施の形態 4 による分極反転領域を形成する工程を示す図である。工程ごとに説明する。

工程 S8000: SLN300 の第 1 の面にイオンを注入し、制御層 801 を形成する。SLN300 の分極方向は z 軸に平行であり、180°単一ドメインを有している。SLN300 の厚さは、3 mm である。ただし、この厚さに限定されない。ここで、第 1 の面は、分極方向に垂直な面であり、+Z 面である。

SLN300 に注入されるイオンは、希ガスイオンまたは金属イオンであり得、より好ましくは、He、Ne、Ar、Zn、Nb および Mn であり得る。イオンの注入には、例えば、荷電粒子応用特殊実験装置が用いられ得る。注入エネルギーは約 100 KeV ~ 2 MeV であり、注入イオン量は約  $1 \times 10^{10} \sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の範囲であり、注入深さは約 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲である。上記のイオン注入の条件は、例示に過ぎず、制御層 801 の格子点の秩序性に応じて、変更され得ることに留意されたい。

注入されたイオンは、SLN300 の表面層に欠陥（この場合、空孔、自己格子間原子および格子間不純物）を生成する。生成された欠陥は、SLN300 の表面層に蓄積され、最終的には、SLN300 の表面層を非晶質化し得る。これにより制御層（イオン注入層）801 が形成される。

SLN300 および制御層 801 の格子点の秩序性の評価は、例えば、X線回折（XRD）によって行われ得る。

制御層 801 の格子点の秩序性が SLN300 よりも低い場合には、X線回折のピークの半値幅が大きくなる。制御層 801 が完全な非晶質である場合には、ピークが生じない。

上述の条件でイオン注入を行った場合、制御層 801 の X線回折にはピークが生じなかった。制御層 801 は非晶質であり、SLN300 に比べて格子点の秩序性は明らかに低いことを確認した。

ただし、SLN300 と制御層 801 との関係は、制御層 801 の格子点の秩序性が、SLN300 の格子点の秩序性に比べて低い限りは、制御層 801 は結晶質であるか、非晶質であるかは問わない。

通常、イオン注入は、最表面ではなく最表面から所定の距離に行われる。このため、最表面においては SLN300 の結晶構造は影響を受けない。しかしながら、説明を簡単にするために、図面において、制御層 801 は、最表面を含むものとして記載していることに留意されたい。

工程 S 8 1 0 0 : 制御層 8 0 1 上に第 1 の電極 8 0 2 を形成する。

第 1 の電極 8 0 2 は、平面電極であり得る。第 1 の電極 8 0 2 は、物理的気相成長法または化学的気相成長法によって形成される金属層であり得る。この場合、第 1 の電極 8 0 2 の材料は、例えば、T a であるが、この材料に限定されない。第 1 の電極 8 0 2 の厚さは、約 5 0 ~ 5 0 0 n m である。第 1 の電極 8 0 2 は、L i C l 溶液の液体電極（図示せず）であってもよい。

工程 S 8 2 0 0 : S L N 3 0 0 の第 1 の面に対向する第 2 の面に第 2 の電極 8 0 3 を形成する。

第 2 の電極 8 0 3 は、楕形電極等の周期電極であり得る。第 2 の電極 8 0 3 の周期は、約 1 ~ 3  $\mu$  m である。第 2 の電極 8 0 3 は、物理的気相成長法または化学的気相成長法によって形成される金属層であり得る。この場合、第 2 の電極 8 0 3 の材料は、例えば、C r であるが、この材料に限定されない。第 2 の電極 8 0 3 の厚さは、約 5 0 ~ 5 0 0 n m である。第 2 の電極 8 0 3 は、L i C l 溶液の液体電極（図示せず）であってもよい。

第 2 の電極 8 0 3 の作製には、ドライエッチングが用いられ得る。第 2 の電極 8 0 3 が金属層の場合、S L N 3 0 0 の第 2 の面に物理的気相成長法または化学的気相成長法を用いて C r を適用する。

次に、マスクとしてフォトレジストを適用する。フォトリソグラフィ技術によってフォトレジストを所定の形状、例えば、周期パターンにパターンニングする。フォトレジストをパターンニングする形状は、任意であって、周期パターンに限定されない。次いで、例えば、反応性イオンエッチング（R I E）技術を用いて、S L N 3 0 0 の第 2 の面をエッチングする。その後、フォトレジストを除去する。これにより、第 2 の電極 8 0 3 として周期的パターンを有する金属層が得られる。

第 2 の電極 8 0 3 が液体電極の場合（図示せず）、金属層を形成することなく、フォトレジストを所定の形状にパターンニングする。その後、第 2 の電極 8 0 3 として液体電極が、パターンニングされたフォトレジストおよび S L N 3 0 0 に適用される。

工程 S 8 3 0 0 : 第 1 の電極 8 0 2 と第 2 の電極 8 0 3 との間に電界を印加する。印加すべき電界の大きさは、S L N 3 0 0 の抗電界の大きさ（約 4 k V / m m）以上である。電界の印加には、例えば、電界発生器 8 0 4 が用いられ得る。電界発生器 8 0 4 は、ファンクションジェネレータ（図示せず）と電圧アンプ（図示せず）を含む。電界発生器 8 0 4 は、ファンクションジェネレータによって生成される任意のパルス波形に応じた電界を発生し、その発生した電界を S L N 3 0 0 に印加する。電界発生器 8 0 4 は、上記の構成に限定されない。

工程 S 8 3 0 0 において、S L N 3 0 0 に電界を印加すると、第 2 の電極 8 0 3 の端部に分極反転した微細なドメインが生成する。生成したドメインは、電界の印加方向（すなわち、第 2 の電極 8 0 3 から第 1 の電極 8 0 2 の方向）に成長する。第 1 の電極 8 0 2 へ向かって成長する

ドメインの成長速度は、制御層 801 に達した後、低下するか、または、0 になる。これは、制御層 801 の格子点の秩序性が SLN300 に比べて低いため、ドメインの成長を抑制する（すなわち、ドメインの成長速度を低下させる）、または、ドメインの成長を停止する（すなわち、ドメインの成長速度を 0 にする）ように機能するためである。

これにより、ドメインの有する静電荷の補償（ドメインの自発分極の終端化）が抑制され、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長（サイドウィンド）も抑制される。

イオン注入をした場合では、ドメインの自発分極が終端化され、サイドウィンドが生じるまでに約 12 s を要することが確認された。したがって、制御層 801 の格子点の秩序性の程度に応じて、電界発生器 804 による SLN300 に電界を印加する時間を制御するだけで、短周期の分極反転領域を得ることができる。

なお、工程 S8300 後に、必要ならば、制御層 801、第 1 の電極 802 および第 2 の電極 803 をエッチングまたは化学的機械研磨（CMP）によって除去してもよい。

上述してきたように、実施の形態 4 によれば、制御層 801 は、ドメインの自発分極が終端化される、強誘電体単結晶 300 と第 1 の電極 802 との間に設けられ、制御層 801 と強誘電体単結晶 300 との関係は、制御層 801 の格子点の秩序性が、強誘電体単結晶 300 の格子点の秩序性に比べて低いことを満たす。

これにより、第 2 の電極 803 から第 1 の電極 802 へと向かうドメインは、制御層 801 の格子点の乱れによって、成長速度が低下するか、または、0 になる。その結果、ドメインの自発分極の終端化が抑制されるので、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長もまた抑制される。

短周期の分極反転領域を形成する場合であっても、従来よりも長時間電圧を SLN300 に印加することが必要とされる。したがって、高価な装置を用いることなく、従来の装置を用いて分極反転領域のさらなる短周期化が可能である。また、第 1 の電極 802 側においてドメインの成長を制御しているので、第 1 の電極 802 側の分極反転領域の周期性が乱れることはない。

つまり、本発明の方法は、強誘電体単結晶 300 の厚さに関わらず適用することができる。特に、強誘電体単結晶 300 として低い抗電界の SLN または SLT を用いた場合には、厚い分極反転領域が得られるので、高出力用の光波長変換素子を製造することができる。

#### 〔実施の形態 5〕

図 9 は、本発明の実施の形態 5 による分極反転領域を形成する工程を示す図である。工程ごとに説明する。図 9 は、例えば、図 8 の工程 S8100 から始まる。

工程 S 9 0 0 0 : 第 1 の面に対向する第 2 の面にマスク 9 4 0 としてフォトレジストを提供する。次いで、フォトリソグラフィ技術によってフォトレジストを所定の形状、例えば、周期パターンにパターンニングする。フォトレジストをパターンニングする形状は、任意であって、周期パターンに限定されない。

工程 S 9 1 0 0 : マスク 9 4 0 を介して、S L N 3 0 0 の第 2 の面にイオンを注入し、その後、マスク 9 4 0 を除去し、さらなる制御層 9 0 1 を形成する。S L N 3 0 0 に注入されるイオンは、希ガスイオンまたは金属イオンであり得、より好ましくは、He、Ne、Ar、Zn、Nb および Mn であり得る。イオンの注入には、例えば、荷電粒子応用特殊実験装置が用いられ得る。注入エネルギーは約 1 0 0 K e V ~ 2 M e V であり、注入イオン量は約  $1 \times 10^{10} \sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の範囲であり、注入深さは約 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲である。上記のイオン注入の条件は、例示に過ぎず、さらなる制御層 9 0 1 の格子点の秩序性に応じて、変更され得ることに留意されたい。

注入されたイオンは、S L N 3 0 0 の表面層の領域 9 0 2 に欠陥（この場合、空孔、自己格子間原子および格子間不純物）を生成する。

生成された欠陥は、領域 9 0 2 に蓄積され、最終的には、S L N 3 0 0 の領域 9 0 2（第 1 の領域）を非晶質化し得る。

イオン注入の条件は、領域 9 0 2 の格子点の秩序性に応じて、変更され得る。マスク 9 4 0 は、エッチングにより除去される。これによりさらなる制御層 9 0 1 が形成される。

さらなる制御層 9 0 1 は、イオン注入された領域 9 0 2（第 1 の領域）と、イオン注入されていない領域 9 0 3（第 2 の領域）とを含む。これら領域 9 0 2 と領域 9 0 3 とは、交互に周期的に並び得る。

領域 9 0 2 および領域 9 0 3 の格子点の秩序性の評価は、例えば、X 線回折 (XRD) によって行われ得る。上述の条件でイオン注入を行った場合、領域 9 0 2 の X 線回折にはピークが生じず、領域 9 0 2 は非晶質であった。一方、領域 9 0 3 は S L N 3 0 0 を示す回折ピークが生じた。領域 9 0 2 の格子点の秩序性が領域 9 0 3 の格子点の秩序性に比べて低いことを確認した。当然のことながら、領域 9 0 3 の回折ピークの半値幅と S L N 3 0 0 の回折ピークの半値幅とは等しいことに留意されたい。ただし、領域 9 0 2 と領域 9 0 3 との関係は、領域 9 0 2 の格子点の秩序性が、領域 9 0 3 の格子点の秩序性に比べて低いことを満たす限り、領域 9 0 2 が結晶であるか、非晶質であるかは問わない。

なお、通常、イオン注入は、最表面ではなく最表面から所定の距離に行われる。このため、最表面においては S L N 3 0 0 の結晶構造は影響を受けない。しかしながら、説明を簡単にするために、図面において、さらなる制御層 9 0 1 は、領域 9 0 2 の最表面を含むものとして記載していることに留意されたい。

工程 S 9 2 0 0 : さらなる制御層 9 0 1 上に第 2 の電極 9.0 4 を形成



する。第2の電極904は平面電極であり得る。第2の電極904は、物理的気相成長法または化学的気相成長法によって形成される金属層であり得る。この場合、第2の電極904の材料は、例えば、Crであるが、この材料に限定されない。第2の電極904は、LiCl溶液の液体電極（図示せず）であってもよい。第2の電極904の厚さは、約50～500nmである。実施の形態4とは異なり、第2の電極904を周期状にパターンニングする必要はない。これは、第2の電極904は、さらなる制御層901における領域902（イオンが注入されている領域）と協働して、周期的なパターン電極（すなわち、領域905）として機能するためである。

工程S9300：第1の電極802と第2の電極904との間に電界を印加する。工程S9300は、実施の形態4で図8を参照して説明した工程S8300と同様であるため説明を省略する。ただし、第2の電極904は全面電極であるため、図8に示される周期状の第2の上部電極803のように個々に電界を印加するための配線を必要としないため、簡便である。

工程S9300において、SLN300に電界を印加すると、第2の電極904のうち領域905の端部に分極反転した微細なドメイン（分極反転領域）が生成する。

生成したドメインは、電界の印加方向（すなわち、第2の電極904から第1の電極802の方向）に成長する。

第1の電極802へ向かって成長するドメインの成長速度は、制御層801に達した後、低下するか、または、0になる。これは、制御層801の格子点の秩序性がSLN300に比べて低いため、ドメインの成長を抑制する（すなわち、ドメインの成長速度を低下させる）、または、ドメインの成長を停止する（すなわち、ドメインの成長速度を0にする）ように機能するためである。

これにより、ドメインの有する静電荷の補償（ドメインの自発分極の終端化）が抑制され、ドメインの電界の印加方向に対して垂直な方向への成長（サイドウィンド）も抑制される。

実施の形態4とは異なり、実施の形態5では、さらなる制御層901が第2の面側に形成されている。これにより、図2を参照して説明した、矢印A（図2）の方向へのサイドウィンドを抑制することができる。

これは、さらなる制御層901の領域902の格子点の秩序性が、領域903の格子点の秩序性よりも低いためである。さらなる制御層901の領域902へのドメインの成長は、領域902中の格子点の乱れによって、物理的に抑制される。この結果、第2の電極904の領域905の面積と同じ断面積の分極反転領域が得られるので、より高精度に制御された分極反転領域を形成することができる。

さらなる制御層901の機能は、内部の格子点の乱れによって物理的にドメインの成長（サイドウィンド）を停止することである。したがって、さらなる制御層901の格子点の秩序性が低いほど望ましい。

上述の説明では、図8の工程S8100から始めたが、図8の工程S8200後に、第2の電極803（図8）をマスクとして、イオン注入を行ってもよい。この場合、第2の電極803をエッチング等によって除去する必要がないため、操作が簡便である。

なお、工程S9300後に、必要ならば、制御層801、第1の電極802、さらなる制御層901、および、第2の電極904をエッチングまたは化学的機械研磨（CMP）によって除去してもよい。

#### 〔実施の形態6〕

図10は、本発明の第2の手段による、発明の実施の形態6による光波長変換素子1000を用いた光波長変換システムを示す図である。

光波長変換システムは、光波長変換素子1000と、光源1001と、集光光学系1002とを含む。

光波長変換素子1000は、実施の形態4または5に記載される方法を用いて製造され得る。

光波長変換素子1000は、例えば、実質的に定比組成のニオブ酸リチウム（SLN）300から製造され得る。光波長変換素子1000は、180°ドメインを有する任意の強誘電体単結晶から製造され得る。

SLN300は、周期的な分極反転領域1003を有する。分極反転領域の周期は、約1～3 $\mu$ mの範囲である。SLN300は、制御層801を有する。

光源1001は、例えば、半導体レーザであり得るが、これに限定されない。光源1001は、コヒーレントである限り、任意の光源を用いることができる。光源1001は、例えば、波長780nmの光を発する。

集光光学系1002は、光源1001が発する光を集光し、光波長変換素子1000に入射させるように機能する任意の光学系であり得る。

このような光波長変換システムの動作を説明する。

光源1001が発する光は、集光光学系1002を介して光波長変換素子1000に入射する。この光を基本波と呼ぶ。

分極反転領域1003は、光源1001の光（基本波）の導波方向に周期的に繰り返されている。このような周期的な分極反転領域1003により、基本波とその第2高調波とが位相整合（擬似位相整合）する。

このようにして、基本波は、光波長変換素子1000を伝播する間に波長390nmの第2高調波に変換される。なお、光波長変換素子1000の基本波の入射面と出射面とに反射膜を設けて、光波長変換素子1000を共振器として機能させてもよい。

このように本発明を用いれば、従来よりも短周期の分極反転領域1003を有する光波長変換素子1000を製造することができる。

この結果、短波長への変換（例えば、780 nmの波長の光を390 nmの波長の光に変換）が可能となる。さらに、光波長変換素子1000を反射型光波長変換素子として用いることによって、さらなる高効率化が可能である。

また、本発明を用いれば、微細チャープを有する光波長変換素子を作製することが可能となるので、入射する光の波長帯域幅を広げることができ、その結果、光源1001の発する光の波長のぶれに対する耐性が向上する。

上記光波長変換素子1000は、本発明のプロセスを適用する一例にすぎない。例えば、本発明は、電気光学偏光器、変調器および表面弾性波デバイスにも適用可能である。

#### 産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明によれば、強誘電体単結晶と第1の電極（ドメインの自発分極が終端化する側の電極）との間に制御層が設けられる。制御層の欠陥密度 $D_{cont}$ と強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ とは、関係 $D_{ferro} < D_{cont}$ を満たすか、制御層の格子の秩序性は、強誘電体単結晶の格子の秩序性に比べて低いことを満たす。これにより、第2の電極から第1の電極の方向に成長するドメインの成長速度は、制御層において低下するか、または、0になる。その結果、ドメインの自発分極の終端化が抑制され、電界の印加方向に対して垂直な方向へのドメインの成長が抑制される。

短周期の分極反転領域を形成する場合であっても、従来よりも長時間電圧を強誘電体単結晶に印加することが必要とされる。したがって、高価な装置を用いることなく、従来の装置を用いて分極反転領域のさらなる短周期化が可能である。また、第1の電極側においてドメインの成長を制御しているので、第1の電極側の分極反転領域の周期性が乱れることはない。この結果、波長変換領域を広げること（すなわち、短波長化）が可能となる。また、第1の電極側のこのような高細密な制御を利用して、新規なテンプレート、デバイス等が構築可能である。本発明の方法は、強誘電体単結晶の厚さに関わらず適用することができるので、高出力用の厚い光波長変換素子を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法であって、  
前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きな欠陥密度 $D_{cont1}$  ( $D_{ferro} < D_{cont1}$ ) を有する制御層を形成する工程と、  
前記制御層上に第1の電極を形成する工程と、  
前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に、前記第1の電極の面積よりも小さい面積を有する第2の電極を形成する工程と、  
前記第1の電極と前記第2の電極との間に電界を印加する工程であって、前記第2の電極から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記第1の電極側にて終端化される工程と、  
を包含する、強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。
2. 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。
3. 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1～3.0mol%含む、請求項2に記載の方法。
4. 前記制御層を形成する工程は、  
前記第1の面上にNb、Ta、Ti、Si、Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される金属層を堆積する工程と、  
前記金属層をアニールする工程と、  
を包含する、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。
5. 前記制御層を形成する工程は、前記第1の面を不活性雰囲気、酸素雰囲気および真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中でアニールする工程を包含する、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。
6. 前記第2の面に第1の領域および第2の領域を含むさらなる制御層を形成する工程をさらに包含し、  
前記第2の領域の欠陥密度は、前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ と等しく、前記第1の領域の欠陥密度 $D_{cont2}$ は前記第2の領域の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きい ( $D_{ferro} < D_{cont2}$ )、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。
7. 前記さらなる制御層を形成する工程は、  
マスクを介して前記第2の面上にNb、Ta、Ti、Si、Mn、Y、W、および、Moからなる群から選択される金属層を堆積する工程と、  
前記金属層をアニールする工程と、  
を包含する、請求項6に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

8. 前記さらなる制御層を形成する工程は、マスクを介して前記第2の面を不活性雰囲気、酸素雰囲気および真空雰囲気からなる群から選択される雰囲気中でアニールする工程を包含する、請求項6に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

9. 前記第1の電極は平面電極であり、前記第2の電極は周期電極である、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

10. 前記第1の電極、前記第2の電極および前記制御層を除去する工程をさらに包含する、請求項1に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

11. 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法によって製造される光波長変換素子であって、前記方法は、

前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の欠陥密度 $D_{ferro}$ よりも大きな欠陥密度 $D_{cont1}$  ( $D_{ferro} < D_{cont1}$ ) を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に平面電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に周期電極を形成する工程と、

前記平面電極と前記周期電極との間に電界を印加し、前記周期電極から生成した分極反転領域が有する自発分極が、前記制御層を介して前記平面電極側にて終端化される工程と、

を包含する、光波長変換素子。

12. 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、請求項11に記載の光波長変換素子。

13. 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1～3.0mol%含む、請求項12に記載の光波長変換素子。

14. 前記方法は、前記制御層、前記平面電極および前記周期電極を除去する工程をさらに包含する、請求項11に記載の光波長変換素子。

15. 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法であって、

前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第1の面に前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低い格子点の秩序性を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に第1の電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第1の面に対向する第2の面に、前記第1の電極の面積よりも小さい面積を有する第2の電極を形成する工程と、

前記第1の電極と前記第2の電極との間に電界を印加する工程であって、前記第2の電極側から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記第1の電極側にて終端化される工程と、を包含する、強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

16. 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウム

またはタンタル酸リチウムのいずれかである、請求項 15 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

17. 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムは、Mg、Zn、Sc および Ln からなる群から選択される元素を 0.1 ~ 3.0 mol % 含む、請求項 16 に記載の方法。

18. 前記制御層を形成する工程は、前記第 1 の面に希ガス、Zn、Nb および Mn からなる群から選択されるイオンを注入する工程を包含する、請求項 15 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

19. 前記第 2 の面に第 1 の領域および第 2 の領域を含むさらなる制御層を形成する工程をさらに包含し、前記第 2 の領域の格子点の秩序性は、前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性と等しく、かつ、前記第 1 の領域の格子点の秩序性は、前記第 2 の領域の格子点の秩序性に比べて低い、請求項 15 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

20. 前記さらなる制御層を形成する工程は、マスクを介して前記第 2 の面に希ガス、Zn、Nb および Mn からなる群から選択されるイオンを注入する工程を包含する、請求項 19 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

21. 前記第 1 の電極は平面電極であり、前記第 2 の電極は周期電極である、請求項 15 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

22. 前記第 1 の電極、前記第 2 の電極および前記制御層を除去する工程をさらに包含する、請求項 15 に記載の強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法。

23. 強誘電体単結晶に分極反転領域を形成する方法によって製造される光波長変換素子であって、前記方法は、

前記強誘電体単結晶に対し、前記強誘電体単結晶の分極方向に垂直な第 1 の面に前記強誘電体単結晶の格子点の秩序性よりも低い格子点の秩序性を有する制御層を形成する工程と、

前記制御層上に平面電極を形成する工程と、

前記強誘電体単結晶の前記第 1 の面に対向する第 2 の面に周期電極を形成する工程と、

前記平面電極と前記周期電極との間に電界を印加する工程であって、前記周期電極側から生成した分極反転領域が有する自発分極が前記制御層を介して前記平面電極側にて終端化される工程と、を包含する、光波長変換素子。

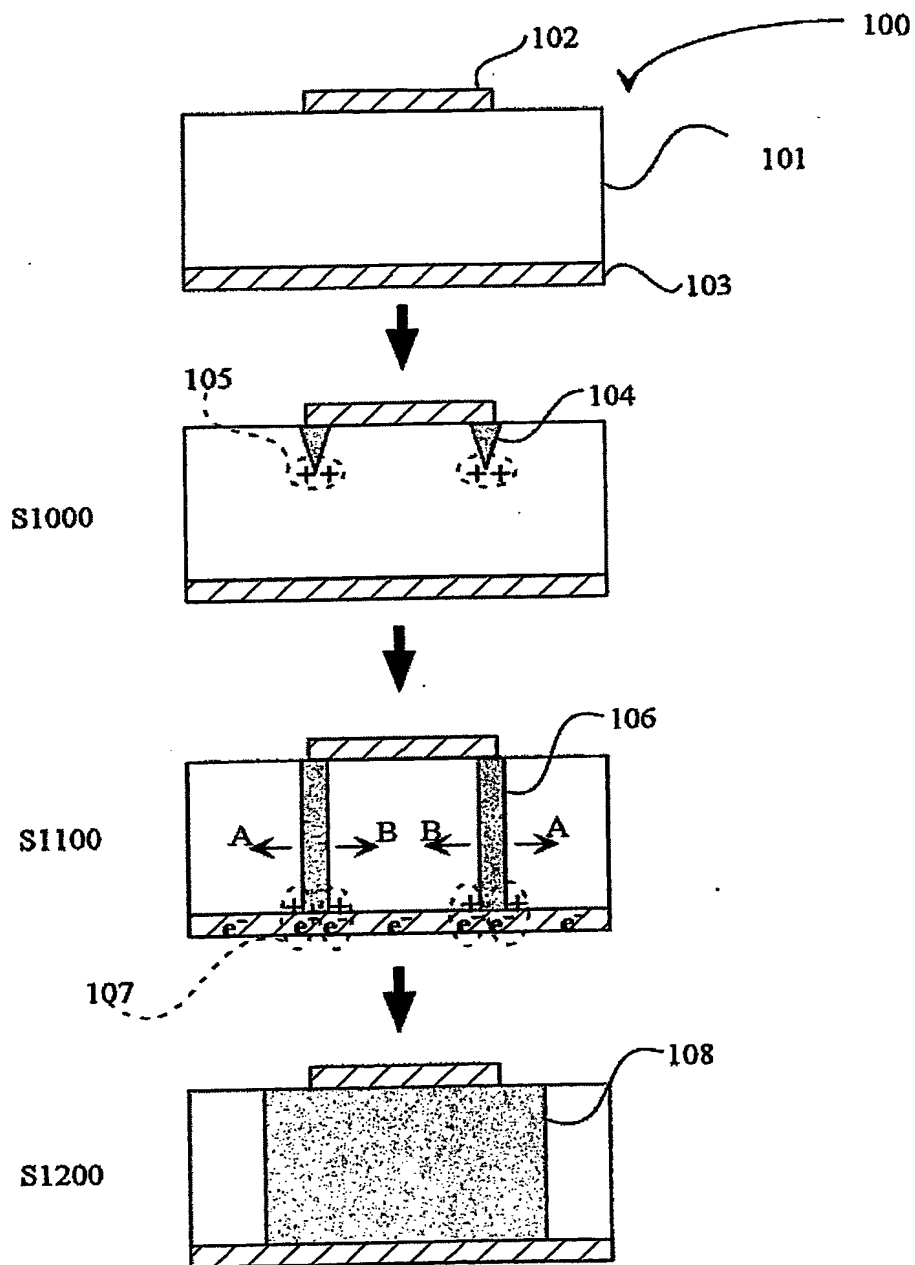
24. 前記強誘電体単結晶は、実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムのいずれかである、請求項 23 に記載の光波長変換素子。

25. 前記実質的に定比組成のニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リ

チウムは、Mg、Zn、ScおよびInからなる群から選択される元素を0.1～3.0mol%含む、請求項24に記載の光波長変換素子。

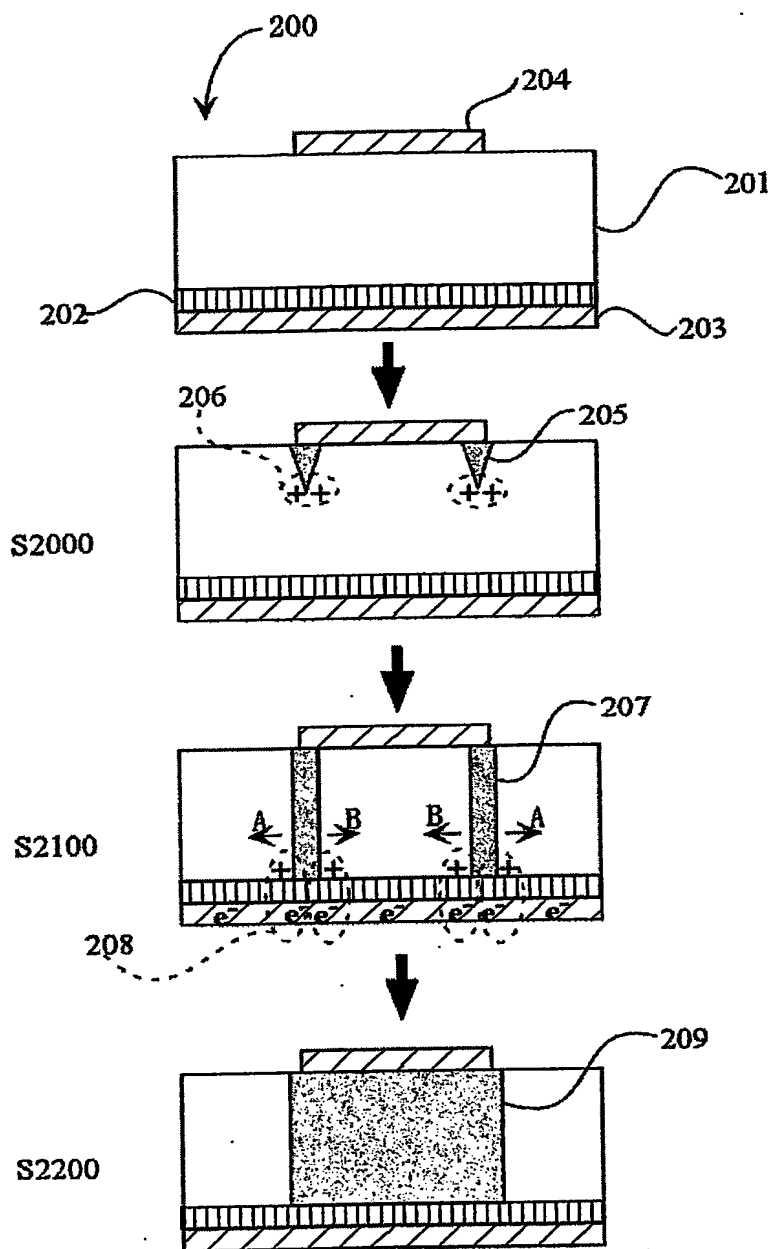
26. 前記方法は、前記制御層、前記平面電極および前記周期電極を除去する工程をさらに包含する、請求項23に記載の光波長変換素子。

Fig. 1

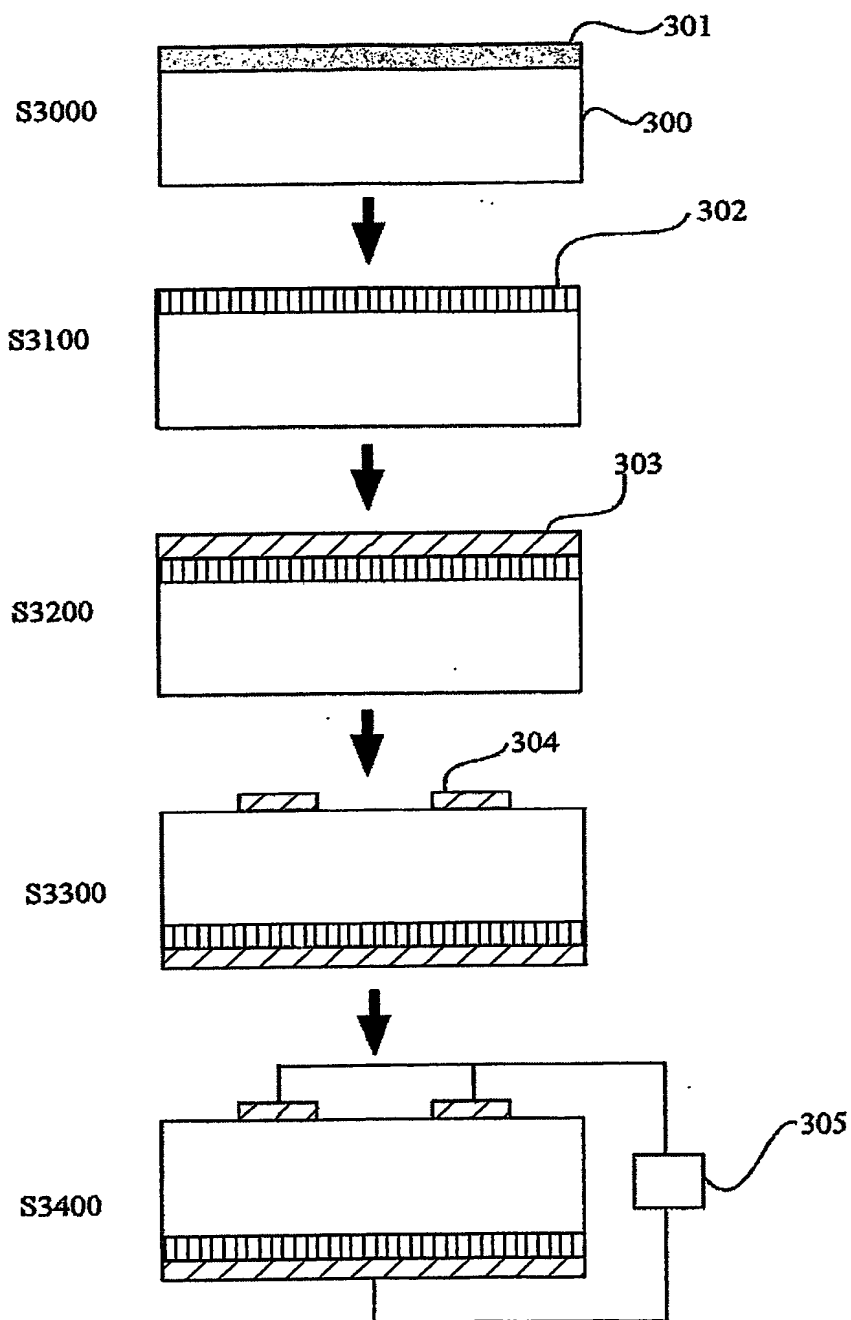




F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4

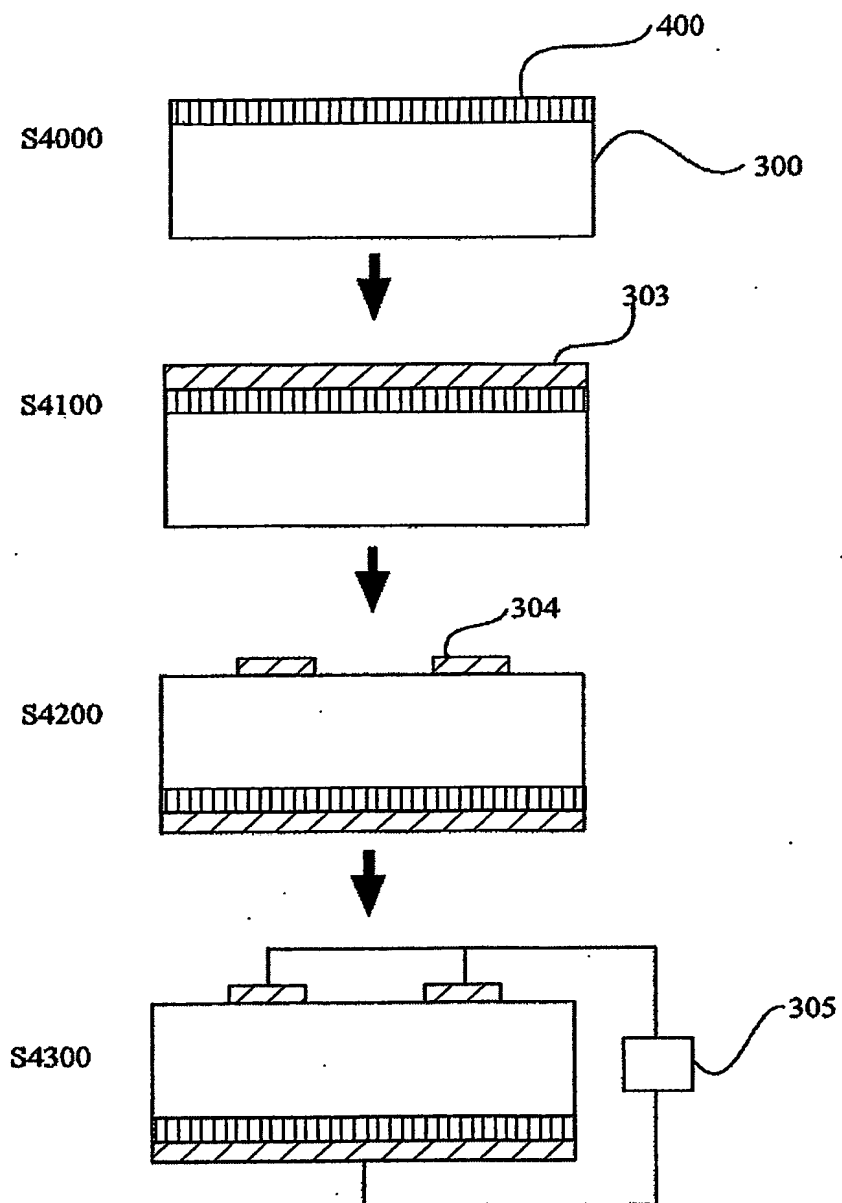


Fig. 5

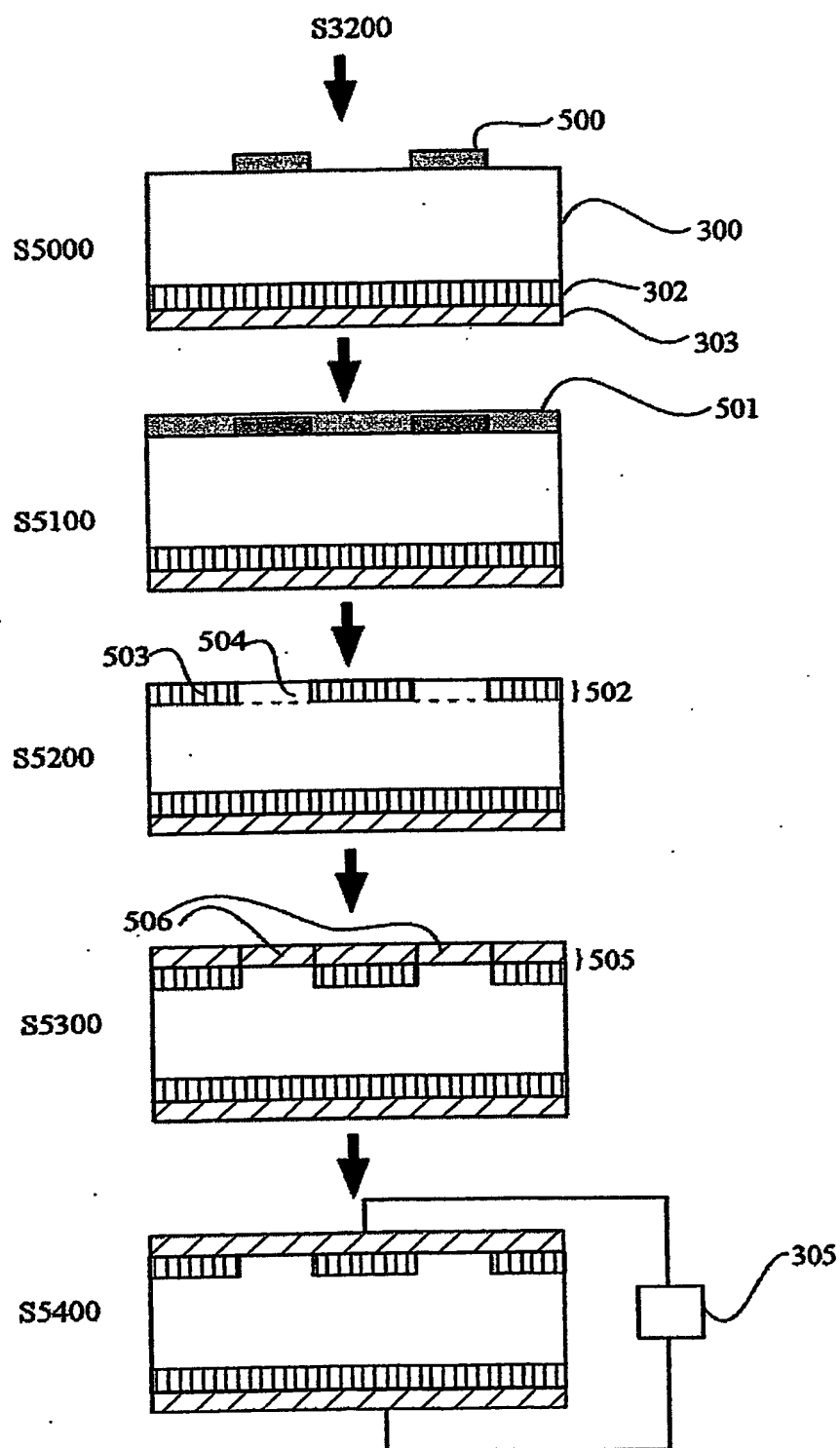
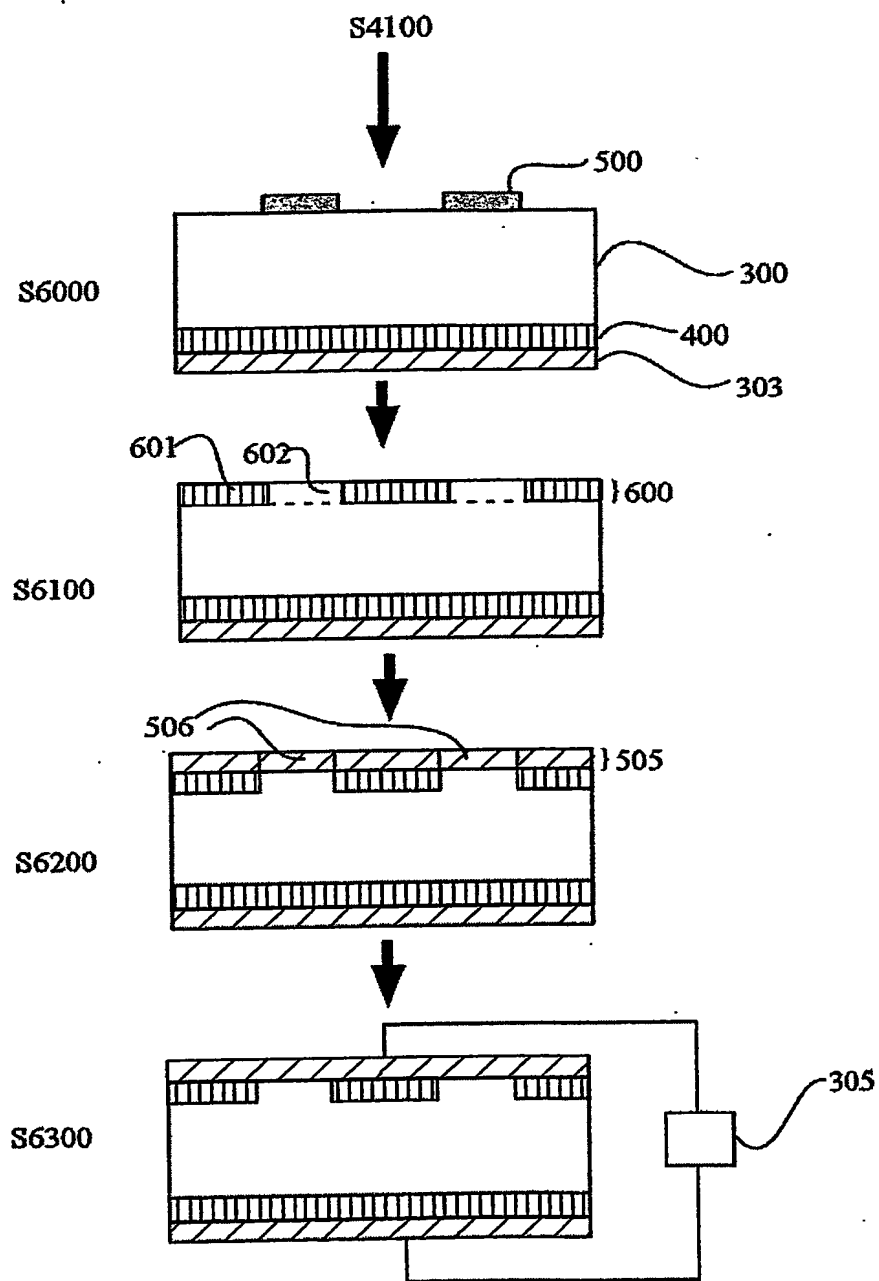
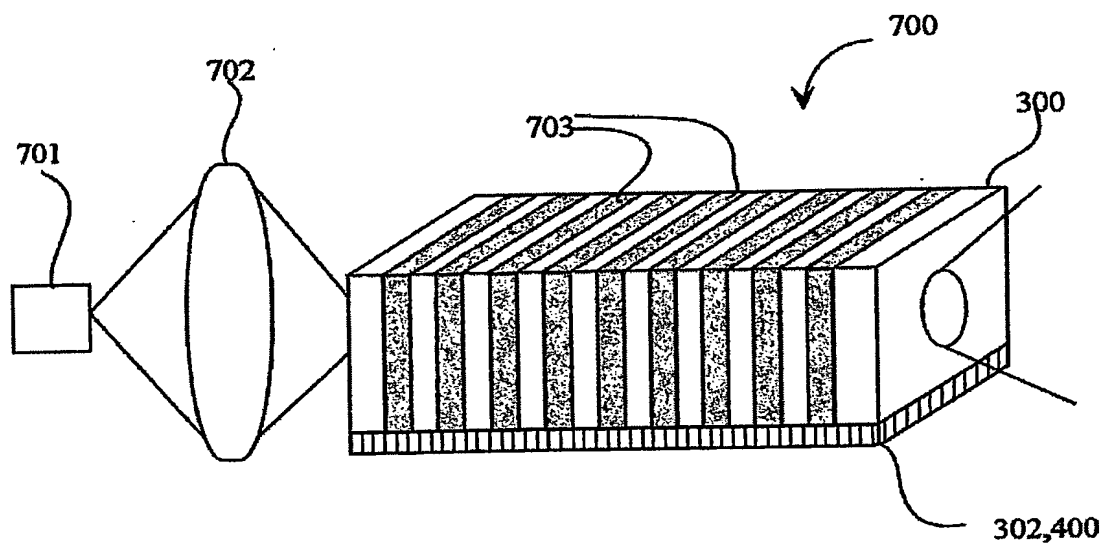


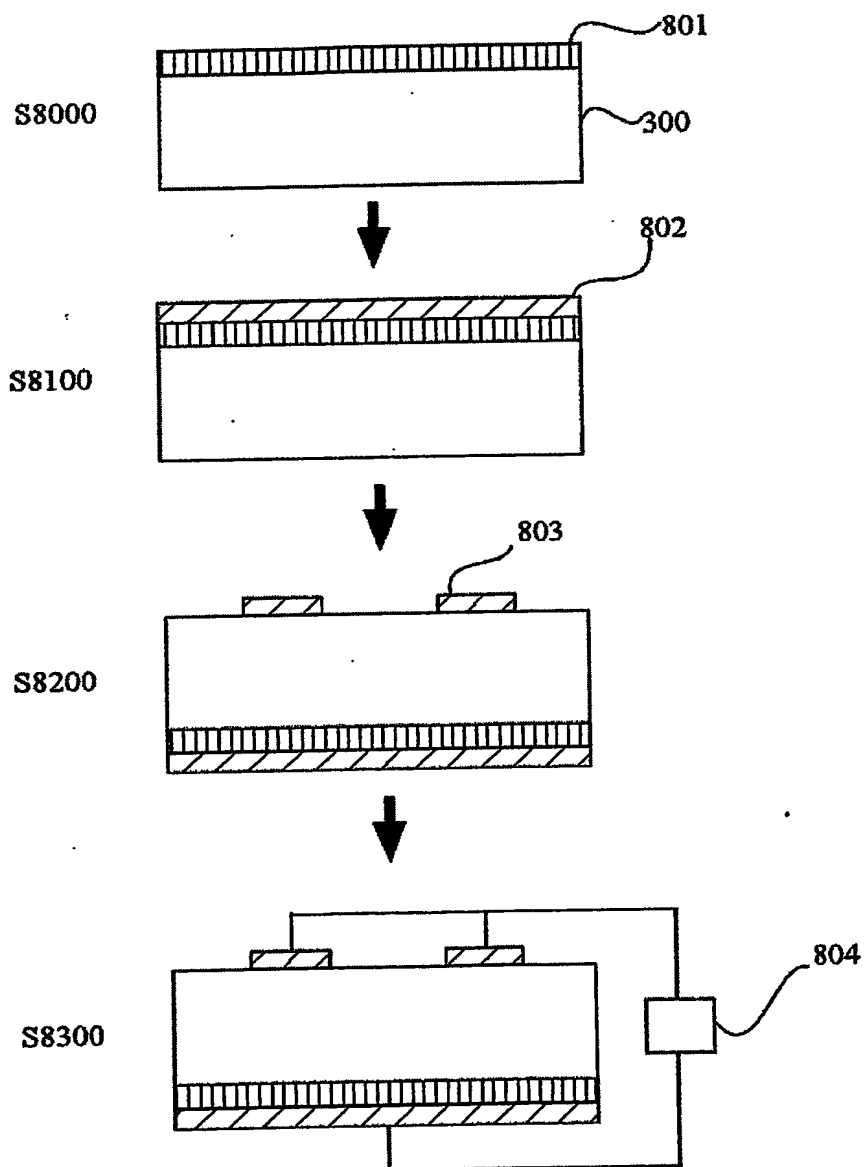
Fig. 6



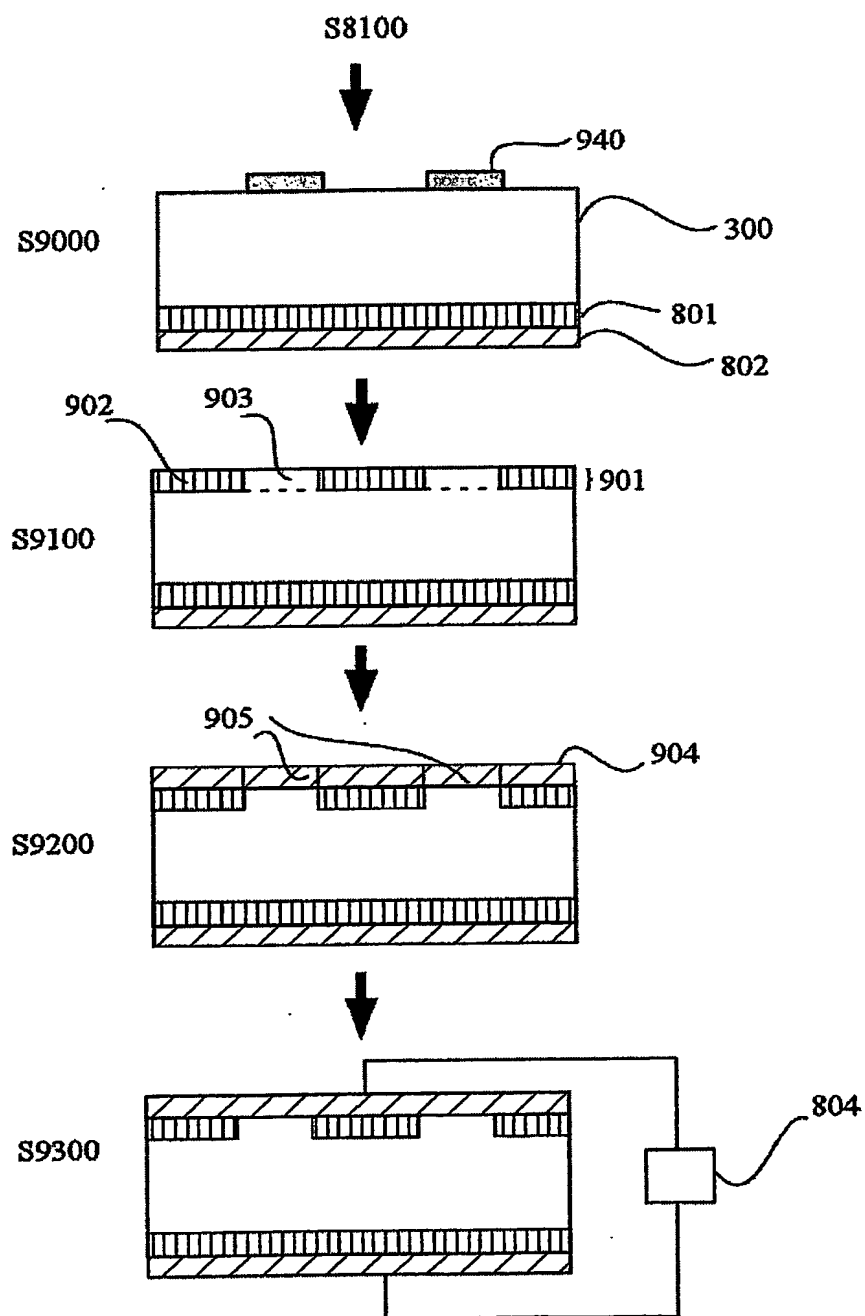
F i g . 7



F i g . 8

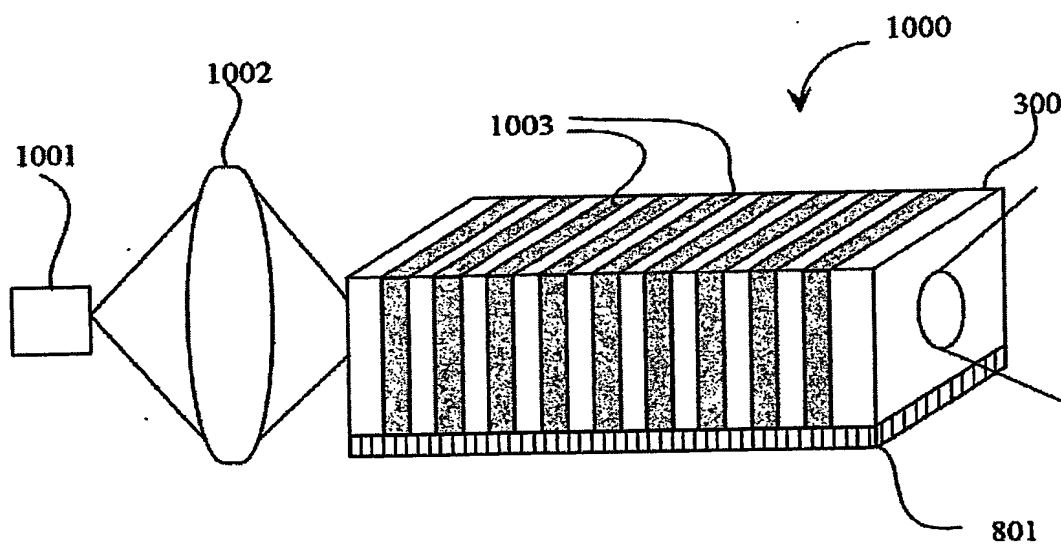


F i g . 9

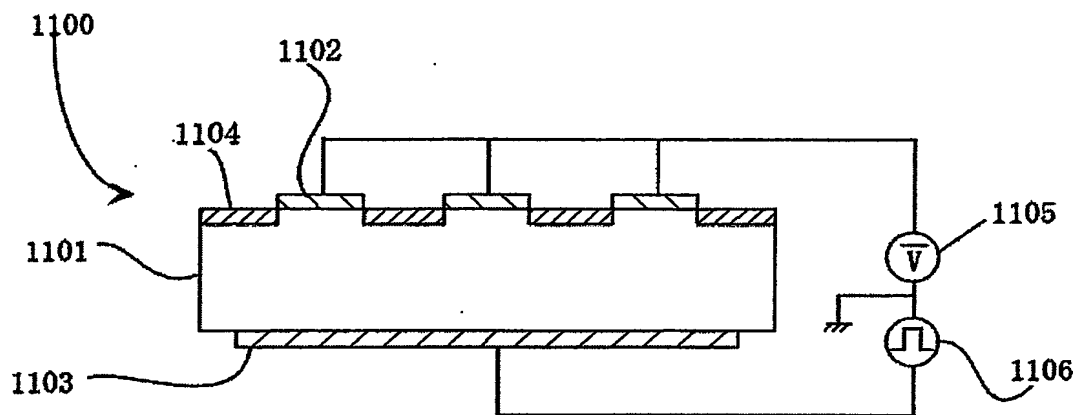




F i g . 1 0



F i g . 1 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/37

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chen, Y. et al., Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO <sub>3</sub> prepared by vapor transport equilibration, Appl.Phys.Lett., Vol.81, No.4, (2002), pages 700 to 702	1-26
A	Kim, S. et al., Domain reversal and nonsoi chiometry in lithium tantalate, J.Appl.Phys., Vol.90, No.6, (2001), pages 2949 to 2963	1-26
A	SEKI, S. et al., Selective Nucleation Control in Periodical Poling of LiNbO <sub>3</sub> , Technical Report of IEICE, OPE2002-40, LQE2002-95(2002), pages 19 to 22	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 February, 2005 (10.02.05)

Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/017029

## **C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6542285 B1 (The Bord of Trustees of the Leland Stanford Junior University), 01 April, 2003 (01.04.03), (Family: none)	1-26
A	Peng, L.-H. et al., Mitigation of transverse domain growth in two-dimensional polarization switching of lithium niobate, Appl.Phys.Lett., Vol.81, No.27, (2002), pages 5210 to 5212	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G02F1/37		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G02F1/37		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JICST INSPEC		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Chen, Y. et al. Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO <sub>3</sub> prepared by vapor transport equilibration, Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 4 (2002), p. 700-702	1-26
A	Kim, S. et al. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate, J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 6 (2001), p. 2949-2963	1-26
A	SEKI, S. et al. Selective Nucleation Control in Periodical Poling of LiNbO <sub>3</sub> , Technical Report of IEICE, OPE2002-40, LQE2002-95 (2002), p. 19-22	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10.02.2005	01.3.2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2 X 9316
日本国特許庁 (ISA/JP)	佐藤 宙子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3293
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6542285 B1(The Bord of Trustees of the Leland Stanford Junior University) 2003.04.01 (ファミリーなし)	1-26
A	Peng, L.-H. et al. Mitigation of transverse domain growth in two-dimensional polarization switching of lithium niobate, Appl.Phys.Lett., Vol.81,No.27 (2002),p.5210-5212	1-26